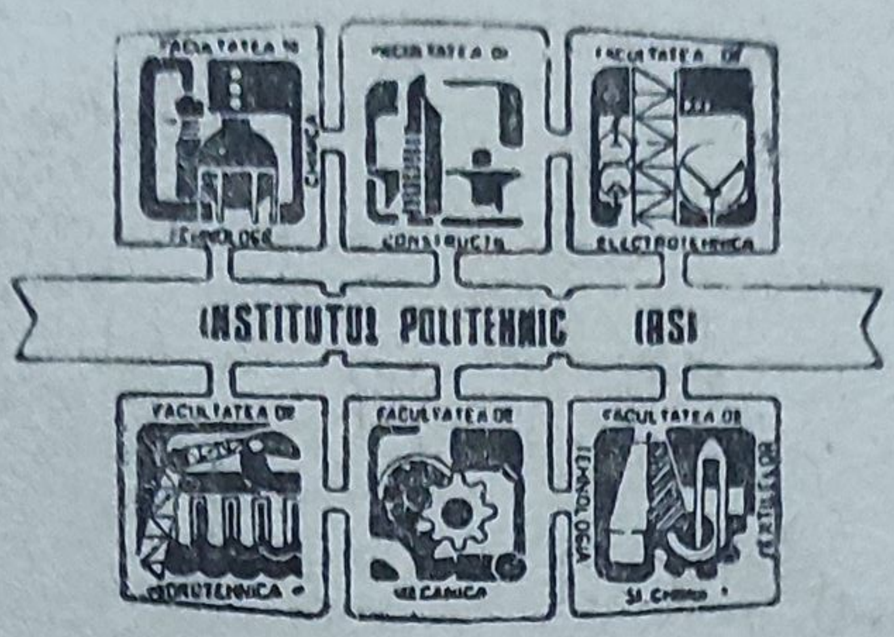
INSTITUTUL POLITEHNIC IAŞI
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

200692



Radu Vasiliu *Dumitru Lazăr*
Georgeta Juncu

ELECTROCHIMIE ŞI COROZIUNE

Pentru uzul studenţilor

Iaşi — 1987

INSTITUTUL POLITEHNIC IASI

FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICA

Radu Vasiliu Dumitru Lazăr

Georgeta Juncu

E L E C T R O C H I M I E

SI

C O R O Z I U N E

0 000008 72873 BCU IAŞI

Prefaţă

Electrochimia este o ştiinţă de graniţă-interdisciplinară-între două ştiinţe de mare anvergură, electricitatea şi chimia, cu implicaţii profunde în diferite domenii ale ştiinţei şi tehnicii.

Este partea Chimiei fizice care are industrii proprii cu un anume specific şi cu mare dezvoltare la nivel mondial şi naţional.

Electrochimia predată în institutele de învăţămînt superior tehnic, constituie un obiect de bază cu caracter de disciplină fundamentală, necesară studiului disciplinelor cu caracter ingineresc şi cercetării ştiinţifice.

Tinînd seamă de aceste considerente, fiecărui capitol i s-a acordat o extindere potrivit cu importanţa sa, cu posibilităţile ce le oferă în aplicaţiile practice în domeniul industrial sau în cercetarea ştiinţifică.

La elaborarea acestui curs s-au folosit ca sursă de documentare cărţi şi reviste provenite din: Anglia, Franţa, Germania, Italia, R.S.România, U.R.S.S. şi U.S.A. Din acestea s-a selecţionat materialul destul de bogat, reţinîndu-se numai acele părţi considerate că prezintă interes deosebit pentru pregătirea inginerilor; s-au folosit demonstraţiile şi calculele cele mai clare adaptate în literatura de specialitate de circulaţie mondială.

S-au introdus şi s-au accentuat anumite domenii, definiţii, noţiuni, folosind concluziile congreselor I.U.P.A.C.[x] şi

C.I.T.C.E.[xx]. S-a încercat o expunere cît mai clară în special acolo unde experienţa didactică a semnalat dificultăţi în înţelegere şi interpretare.

Faţă de volumul mare de informaţii cuprins în documentare, numai simpla operaţie de coordonare implică destule dificultăţi care au apărut atunci cînd s-a urmărit aranjarea diferitelor capitole astfel încît noţiunile să urmeze într-o succesiune logică, de la simplu la complex, şi să nu se folosească nici o noţiune fără să fi fost în prealabil definită şi studiată, ceea ce n-a fost chiar totdeauna posibil.

S-au folosit în expunere toate cunoştinţele căpătate de studenţi la disciplinele anterioare, matematică, chimie, termodinamică, etc., urmărind evitarea unor repetări. Calculele matematice sînt redate cu suficiente detalii pentru a putea fi urmărite cu uşurinţă şi pentru a nu sustrage atenţia de la esenţa fizică a fenomenelor studiate.

Cursul nu conţine detalii în măsura în care le reclamă aplicarea în practică sau în cercetare a fenomenelor studiate, dar permite abordarea şi înţelegerea oricăror probleme folosind documentarea în literatura de strictă specialitate.

La fiecare capitol s-au reţinut şi s-au exemplificat aplicaţiile cele mai semnificative.

Autorii

(x) I.U.P.A.C. International Union for Pure and Applied Chemistry.

(xx) C.I.T.C.E. Comité International de Thermodynamique et Cinetique Electrochimique.

C U P R I N S

pag.

CAPITOLUL I: ELECTROLITI 1

I.1.- Proprietăţile soluţiilor de electroliţi..... 1

I.1.1.- Proprietăţile generale ale soluţiilor. 1

I.1.2.- Proprietăţile soluţiilor de electroliţi..... 4

I.2.- Disocierea electrolitică..... 6

I.2.1.- Gradul de disociere..... 6

I.2.2.- Coeficient izotonic..... 7

I.3.- Echilibre de disociere în soluţii de electroliţi..... 10

I.3.1.- Clasificarea electroliţilor..... 12

I.4.- Energetica disocierii electrolitice..... 14

I.4.1.- Energia de disociere..... 14

I.4.2.- Energia de solvatare..... 19

I.4.3.- Influenţa naturii solventului asupra disocierii..... 21

I.5.- Electroliţi tari şi electroliţi slabi..... 24

I.6.- Hidratarea ionilor..... 30

I.6.1.- Gradul de hidratare..... 31

I.7.- Activitatea: coeficientul de activitate..... 33

I.7.1.- Activitatea soluţiilor de electroliţi. 35

I.7.2.- Definirea activităţii electrolitice... 36

I.8.- Variaţia gradului de disociere cu concentraţia..... 40

I.9.- Legea diluţiei..... 43

I.10.- Echilibre ionice în soluţii apoase de acizi şi baze..... 47

I.10.1.- Echilibrul ionic al apei..... 53

I.10.2.- Definirea stării acide şi a stării bazice..... 56

I.10.3.- Activitatea ionilor de hidrogen; noţiunea de pH..... 56

I.11.- Metoda Debye-Hückel pentru calcularea teoretică a coeficientului de activitate..... 60

I.11.1.- Extinderea teoriei Debye-Hückel la soluţii conţinînd ioni cu sarcini multiple. 66

CAPITOLUL II.- ELECTROLIZA 73
II.1.- Mecanismul electrolizei..... 73
II.1.1.- Polarizarea electrozilor..... 75
II.1.2.- Reacţii secundare în procesul de electroliză..... 78
II.2.- Legile cantitative ale electrolizei..... 81
II.2.1.- Determinarea constantei lui Faraday 85
II.2.2.- Coulometrie..... 87

CAPITOLUL III: MIGRATIA IONILOR 100
III.1.- Trecerea curentului prin conductori ionici; migraţia ionilor 100
III.2.- Efectele trecerii curentului electric prin soluţii ionice; numere de transfer..... 103
III.3.- Determinarea experimentală a numerelor de transfer..... 105
III.3.1.- Determinarea numerelor de transport prin metoda Hittorf..... 105
III.3.2.- Determinarea numerelor de transfer prin metoda suprafeţelor mobile... 112
III.3.3.- Transportul apei de către ioni.... 117

CAPITOLUL IV: CONDUCTIBILITATEA ELECTROLITILOR..... 119
IV.1.- Concepte de bază..... 119
IV.2.- Variaţia conductivităţii cu concentraţia. 121
IV.3.- Determinarea experimentală a conductivităţii..... 125
IV.4.- Variaţia conductivităţii cu temperatura.. 131
IV.5.- Legea migrării independente a ionilor.... 132
IV.6.- Relaţii între conductivitatea echivalentă şi gradul de disociere..... 134
IV.7.- Relaţii între conductivitatea echivalentă limită, mobilitate şi numărul de transfer 137
IV.8.- Conductivitatea echivalentă limită..... 138
IV.9.- Conductivitatea amestecurilor de electroliţi..... 140
IV.10.-Titrarea conductometrică..... 141
IV.11.-Determinarea vitezei de reacţie prin măsurarea conductivităţii..... 147

IV.12.- Determinarea solubilităţii prin măsurători de conductivitate..... 149
IV.13.- Determinarea gradului şi constantei de hidroliză prin măsurători de conductivitate..... 150
IV.14.- Conductometria în curenţi de înaltă frecvenţă..... 152
IV.15.- Titrarea conductometrică în curenţi de înaltă frecvenţă..... 159

CAPITOLUL V: ELEMENTE GALVANICE 161
V.1.- Elemente galvanice..... 161
V.2.- Variaţia tensiunii electromotoare cu temperatura..... 165
V.3.- Variaţia tensiunii electromotoare cu presiunea..... 170
V.4.- Variaţia tensiunii electromotoare cu concentraţia..... 172
V.5.- Potenţial de electrod; apariţia potenţialului de electrod..... 174
V.6.- Potenţialul Volta şi potenţialul Galvani; potenţialul electrochimic..... 176
V.7.- Echilibrul în sistemele electrochimice. 180
V.8.- Expresia potenţialului de electrod..... 182
V.9.- Potenţialul zero arbitrar; convenţia pentru semnul potenţialului de electrod 186
V.10.- Determinarea experimentală a t.e.m. şi a potenţialului de electrod..... 191
V.11.- Electrozi de referinţă.Electrodul de hidrogen..... 195
V.12.- Electrodul de clorură de argint..... 201
V.13.- Electrodul de calomel; electrodul cu sulfat mercuros..... 202
V.14.- Raportarea la potenţialul E.S.H. a potenţialelor măsurate în funcţie de alţi electrozi de referinţă..... 206
V.15.- Determinarea experimentală a potenţialelor de electrod raportate la potenţialul E.S.H..... 208

V.16.- Potenţialul de electrod standard; seria potenţialelor standard..... 210
V.17.- Potenţialul joncţiunii lichide (potenţialul lichid-lichid)..... 217
V.18.- Tipuri de electrozi reversibili şi elemente galvanice reversibile..... 227
V.19.- Electrozi micşti..... 229
V.20.- Electrozi cu amalgam..... 230
V.21.- Electrozi redox (electrozi de specia a IV-a)..... 231
V.22.- Elemente galvanice reversibile..... 235
V.23.- Elemente galvanice de concentraţie.....
V.24.- Elemente de concentraţie cu un singur electrolit..... 242
V.25.- Elemente de concentraţie cu gaze..... 243
V.26.- Elemente galvanice etalon..... 245
V.27.- Aplicaţii ale măsurării potenţialului de electrod..... 248
V.27.1.- Determinarea pH-ului..... 248
V.27.2.- Titrarea potenţiometrică..... 261

CAPITOLUL VI: STRATUL DUBLU ELECTRIC SI FENOMENE ELECTROCINETICE..... 268
VI.1.- Interfaza electrod-electrolit; stratul dublu electric..... 268
VI.1.1.- "Excesul de suprafaţă"-mărime caracteristică structurii stratului dublu electric..... 269
VI.1.2.- Modele pentru stratul dublu electric 271
VI.2.- Fenomene electrocinetice..... 275
VI.2.1.- Electroosmoza..... 276
VI.2.2.- Electroforeza..... 280
VI.2.3.- Potenţialul de curgere..... 282
VI.2.4.- Potenţialul de sedimentare..... 284
VI.2.5.- Aplicaţii ale fenomenelor electrocinetice..... 285

I 10242

CAPITOLUL VII: CINETICA PROCESELE DE ELECTROD..... 287
VII.1.- Introducere..... 287
VII.2.- Suprapotenţialul de difuzie..... 290
VII.2.1.- Suprapotenţialul catodic de difuzie. 290
VII.2.2.- Suprapotenţialul anodic de difuzie.. 293
VII.3.- Suprapotenţialul de transfer de sarcină... 293
VII.3.1.- Transferul de sarcini la interfază.. 293
VII.3.2.- Viteza proceselor electrochimice.... 298
VII.3.2.1.- Viteza reacţiilor electrochimice..... 300
VII.3.3.- Ecuaţiile cineticii electrochimice.. 304
VII.3.3.1.- Determinarea curentului de schimb, i_e..... 310
VII.3.3.2.- Determinarea factorului de transfer 311
VII.4.- Metode experimentale folosite în cinetica electrochimică..... 312

CAPITOLUL VIII: COROZIUNEA METALELOR..... 317
VIII.1.- Introducere..... 317
VIII.2.- Indici de coroziune..... 318
VIII.3.- Coroziunea sub acţiunea oxigenului..... 320
VIII.4.- Privire generală asupra coroziunii electrochimice..... 322
VIII.5.- Diagrama de echilibru electrochimic..... 324
VIII.6.- Cinetica coroziunii electrochimice..... 328
VIII.7.- Coroziunea a două metale aflate în contact; diagramele Evans..... 336
VIII.8.- Pasivitatea anodică a metalelor..... 340

CAPITOLUL IX: CONVERSIA ELECTROCHIMICA DE ENERGIE..... 350
IX.1.- Introducere..... 350
IX.2.- Pile electrochimice primare..... 350
IX.2.1.- Pile primare uscate..... 350
IX.3.- Pile electrochimice secundare(Acumulatoare) 357
IX.3.1.- Sisteme convenţionale..... 357
IX.3.1.1.- Acumulatorul cu plumb.....357
IX.3.1.2.- Acumulatoare alcaline..... 364
IX.4.- Pile de combustie..... 369
BIBLIOGRAFIE

CAPITOLUL I:

ELECTROLITI

I.1.- Proprietăţile soluţiilor de electroliţi

I.1.1.- Proprietăţi generale ale soluţiilor

Se cunosc mai multe tipuri de soluţii(x) care posedă proprietăţi diferite dar întreaga varietate de soluţii poate fi caracterizată prin unele proprietăţi comune, independente de natura solvitului sau a solventului.

Astfel,soluţiile îngheaţă la temperaturi mai scăzute si fierb la temperaturi mai ridicate decît solventul pur: presiunea vaporilor saturaţi este mai mare la suprafaţa solventului pur si mai mică la suprafaţa soluţiei. Dacă în volumul soluţiei vor exista zone cu concentraţii diferite, va avea loc o difuzie a solvitului din zonele cu concentraţie mai mare către zonele cu concentraţie mai mică, pînă la egalizarea concentraţiei în întreg volumul soluţiei. Dacă două soluţii, cu concentraţii diferite, sînt separate printr-o membrană semipermeabilă, va avea loc o trecere a solventului prin membrană dinspre soluţia mai diluată către soluţia mai concentrată pînă la egalizarea celor două concentraţii. Cu ajutorul unui dispozitiv adecvat, se poate măsura forţa care determină trecerea solventului prin membrană, adică, se determină presiunea osmotică a soluţiei.

Intre proprietăţile unei soluţii există interdependenţe bine determinate.

(x): In cele ce urmează ne vom referi, în general, la soluţii apoase: folosirea altor solvenţi decît apa va fi indicată expres.

Considerînd cazul unei "soluţii ideale", presiunea vaporilor solventului la suprafaţa soluţiei este proporţională cu fracţia molară a solventului:

$$p = p_o x_1 \qquad (I.1)$$

în care: p_o = presiunea vaporilor solventului la suprafaţa solventului pur: p = presiunea vaporilor solventului la suprafaţa soluţiei: x_1 = fracţia molară a solventului.

Ştiind că $x_1 + x_2 = 1$, x_2 fiind fracţia molară a solvitului, se obţine expresia:

$$\frac{p_o - p}{p_o} = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \qquad (I.2)$$

în care n_1 şi n_2 sînt numărul de moli ai solventului, respectiv ai solvitului. In cazul soluţiilor diluate,

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \qquad (I.3)$$

deoarece $n_2 << n_1$ şi poate fi neglijat la numitorul fracţiei.

Se observă că, valoarea scăderii presiunii relative a solventului la formarea unei soluţii este aproximativ egală (în cazul soluţiilor diluate) cu raportul dintre numărul de moli ai solvitului şi numărul de moli ai solventului. Presiunea de vapori a solventului la suprafaţa soluţiei va fi cu atît mai mică cu cît soluţia este mai concentrată.

O altă proprietate comună a soluţiilor este variaţia temperaturii de fierbere, respectiv de îngheţare, în funcţie de concentraţia acestora:

$$\Delta T = K n_2 \qquad (I.4)$$

Pentru o masă g de solvit vom avea:

$$n_2 = \frac{g}{M} \qquad (I.5)$$

I 1022

(M = masa molară a solvitului), deci:

$$\Delta T = K \frac{g}{M} \qquad (I.6)$$

de unde:

$$M = K \frac{g}{\Delta T} \qquad (I.7)$$

Prin determinarea experimentală a lui ΔT se poate calcula masa molară a unei substanţe dizolvate, folosind fie metoda ebulioscopică, fie metoda crioscopică.

In sfîrsit, o altă proprietate generală a soluţiilor este presiunea osmotică Π , care poate fi exprimată prin relaţia:

$$\Pi V = R T n_2 \qquad (I.8)$$

în care, exprimînd volumul V al soluţiei prin intermediul concentraţiei, se obţine:

$$\Pi = R T c \qquad (I.9)$$

(c = concentraţia molară a soluţiei; R = constanta universală a gazelor: T = temperatura absolută). Ecuaţia (I.9) se poate aplica numai soluţiilor diluate, pentru care valorile experimentale determinate ale lui Π concordă cu valorile calculate. Relaţia (I.9) reprezintă o extindere a legii gazelor ideale asupra soluţiilor, extindere realizată de van't Hoff, pe baza unui model foarte simplificat al structurii fizice a soluţiilor. Deoarece acest model diferă prea mult faţă de proprietăţile reale ale soluţiilor, relaţia (I.9) concordă cu determinările experimentale numai în limite restrînse, pentru care proprietăţile fizice ale soluţiilor se potrivesc, într-o oarecare măsură, cu cele atribuite modelului. Dependenţa simplă a presiunii osmotice Π de concentraţia si temperatura soluţiei nu ţine seama de mediul în care se găsesc moleculele solvitului, nici de interacţiunile dintre ele, nici de interacţiunile dintre molecule solventului si cele ale solvitului care sînt deosebit de puternice în toate soluţiile.

Cînd soluţiile sînt foarte diluate interacţiunile dintre particulele prezente în sistem sînt mai slabe datorită distanţelor mari dintre aceste particule; în acest caz dependenţa liniară dintre presiunea osmotică Π şi concentraţia c a soluţiei se verifică cu o aproximaţie acceptabilă.

Legea exprimată de relaţia (I.9) are numai o asemănare formală cu legea gazelor perfecte; sensul fizic al presiunii osmotice fiind mult diferit de cel al presiunii exercitate de gaze.

Tot în domeniul interacţiunilor dintre moleculele solventului si cele ale solvitului trebuie menţionat ca important fenomenul de solvatare. Dacă notăm particulele solvitului cu M iar pe cele ale solventului cu S , această interacţiune poate fi exprimată prin echilibrul:

$$x\,M + y\,S \rightleftharpoons M_xS_y \qquad (I.10)$$

(x si y fiind coeficienţi stoechiometrici).

Constanta de echilibru a reacţiei (I.10) poate fi foarte mare, astfel încît, concentraţia particulelor "libere" M devine foarte mică.

Deasemenea, este posibilă existenţa unor echilibre (I.10) în care diferă numai valorile coeficienţilor stoechiometrici x si y.

Proprietăţile soluţiilor ideale prezintă dependenţe simple (liniare) de concentraţie, deci de numărul de molecule de solvit prezente în sistem.

I.I.2.- Proprietăţile soluţiilor de electroliţi

Există substanţe ale căror soluţii, chiar diluate, prezintă proprietăţi ale căror valori calculate se abat mult de la prevederile relaţiilor stabilite anterior. Aceste soluţii provin din dizolvarea electroliţilor în solvenţi adecvaţi si, spre deosebire de soluţiile moleculare manifestă o conductibilitate electrică ridi-

cată.

Conductibilitatea soluţiilor de electroliţi este determinată de prezenţa, în sistem, a ionilor cu sarcini electrice, pozitive si negative, ioni care se pot afla şi în structura unor electroliţi în stare cristalină dar care în soluţie capătă un grad de libertate mai mare şi, în consecinţă, o mobilitate mai mare, determinînd o conductibilitate electrică apreciabilă.

Revenind la proprietăţile generale ale soluţiilor, se constată că presiunea de vapori la suprafaţa unei soluţii de electrolit este mai mică decît la suprafaţa unei soluţii de neelectrolit cu aceeaşi concentraţie. In cazul soluţiei unui electrolit relaţia (I.2) devine o inegalitate:

$$\frac{P_o - P}{P_o} > x_2$$

deci:

$$P_{electrolit} < P_{neelectrolit}$$

Dar şi alte relaţii generale, caracteristice soluţiilor moleculare, se modifică în cazul soluţiilor de electroliţi, devenind inegalităţi.

Astfel:

$$p < p_o x_1 \qquad \text{sau} \qquad \Delta T > K \frac{g}{M}$$

Din ultima relaţie rezultă că, masa molară medie reală a solvitului este mai mare decît cea care rezultă experimental. pe baza variaţiei temperaturilor de fierbere, respectiv de îngheţare, în funcţie de concentraţie.

In mod analog, relaţia (I.9) va deveni o inegalitate:

$$\overline{\Pi} > R T c$$

Toate aceste observaţii converg către o concluzie si anume că, în soluţiile de electroliţi, moleculele solvitului se scindează

în particule încărcate electric, în ioni, ceea ce determină o comportare specifică a soluţiei ionice, ca si cum în acelaşi volum de soluţie s-ar fi dizolvat cantităţi mai mari de substanţă decît cele reale.

I.2.- Disocierea electrolitică

Incercările de a explica fenomenul de electroliză, care are loc numai în anumite soluţii, au condus între anii 1806-1857, la elaborarea unui număr de cinci teorii asupra disocierii electrolitice. Nici una din aceste teorii nu explică satisfăcător fenomenele care au loc în soluţiile de electroliţi si abia în 1887 S.Arrhenius a formulat teoria disocierii electrolitice în mod foarte simplu, admiţînd că disocierea se produce spontan, prin introducerea electrolitului în solvent; completată cu fenomenul de solvatare a ionilor, teoria lui Arrhenius este admisă si în prezent.

I.2.1.- Gradul de disociere

Cantitativ, disocierea unui electrolit poate fi apreciată prin gradul de disociere, care se defineşte prin raportul:

$\alpha = \frac{n_d}{n_t}$, în care: n_d= numărul de moli care disociază în ioni.

n_t= numărul total de moli de solvit.

Sau:

$\alpha = \frac{n_d}{n_d + n_n}$, în care: n_n= numărul de moli de solvit nedisociat.

Este evident că gradul de disociere poate lua valori în domeniul $0 \leqslant \alpha \leqslant 1$.

Adesea, pentru exprimarea disocierii electrolitice se foloseşte "procentul de disociere", P, definit prin:

$$P = 100\,\alpha$$

I.2.2.- Coeficient izotonic

Teoria disocierii electrolitice explică abaterile soluţiilor ionice de la legile generale ale soluţiilor moleculare. Cauza abaterilor constă în apariţia, în soluţie, a unui număr de particule (ioni) mai mare decît al moleculelor iniţial dizolvate, ca şi cum concentraţia soluţiei ar fi mai mare decît cea care rezultă pe baza numărului de moli solviţi.

In consecinţă, în ecuaţiile care exprimă variaţia unor mărimi caracteristice soluţiilor în funcţie de concentraţia acesteia,este necesar să se introducă un factor de corecţie care să ţină seama de fenomenul de disociere.

Dacă pentru o soluţie moleculară ideală, de concentraţie c, poate fi exprimată prin relaţia: $\Pi = R\,T\,c$, pentru o soluţie ionică, cu aceeasi concentraţie molară în substanţă solvită, presiunea osmotică calculată cu relaţia de mai sus, Π_{calc}, diferă de presiunea osmotică determinată experimental, Π_{exp} şi anume :

$$\Pi_{calc} < \Pi_{exp}$$

Pentru ca relaţia $\Pi = RTc$ să devină aplicabilă si în cazul soluţiilor de electroliţi, trebuie introdus un or de corecţie i, mai mare ca unitatea, astfel ca relaţia să devină:

$\Pi_{exp} = i\,R\,T\,c$ (i = coeficient izotonic).

Valoarea lui i rezultă din raportul :

$$\frac{\Pi_{exp}}{\Pi_{calc}} = i \qquad (I.11)$$

dar mai poate fi determinat si prin alte metode.

Din studiul proprietăţilor soluţiilor s-a observat că, scăderea relativă a presiunii vaporilor solventului la suprafaţa unei soluţii poate fi exprimată sub forma relaţiei (I.2), de unde rezultă că, scăderea rolativă a presiunii vaporilor depinde de numărul de moli ai solvitului care revin la un număr determinat de moli de

solvent. In cazul electroliţilor, datorită disocierii electrolitice, din numărul n_2 de moli de substanţă dizolvată se formează un număr mai mare de particule (ioni) decît numărul de molecule existente în n_2 moli solvit.

Considerînd numărul de moli ai substanţei nedisociate egal cu $n_2(1 - \alpha)$, numărul de cationi-gram cu $n_2 \nu_+ \alpha$ iar numărul de anioni-gram cu $n_2 \nu_- \alpha$, rezultă pentru numărul de particule n_2' expresia:

$$n_2' = n_2(1 - \alpha) + n_2 \nu_+ \alpha + n_2 \nu_- \alpha = n_2(1 - \alpha + \nu\alpha). \quad (I.12)$$

în care $\nu = \nu_+ + \nu_-$ reprezintă numărul de ioni care se formează prin disocierea unei molecule.

In acest caz x_2 ar căpăta altă valoare, x_2', care ar fi numită "fracţia numărului de particule":

$$x_2' = \frac{n_2'}{n_1 + n_2'} = \frac{n_2(1 - \alpha + \nu\alpha)}{n_1 + n_2(1 - \alpha + \nu\alpha)} \quad (I.13)$$

Este evident că $x_2' > x_2$, deoarece numărătorul fracţiei si numai unul din termenii numitorului sînt multiplicaţi cu o cantitate mai mare decît unitatea, ceea ce măreşte valoarea fracţiei i.

In consecinţă, pentru electroliţi valoarea presiunii vaporilor deasupra soluţiei este mai mică decît pentru neelectroliţi, la concentraţii egale.

In cazul neelectroliţilor este valabilă relaţia (I.4), iar pentru electroliţi:

$$\Delta T' = Kn_2' = Kn_2(1 - \alpha + \nu\alpha). \quad (I.14)$$

de unde rezultă că

$$\Delta T' > \Delta T$$

Coeficientul $(1 - \alpha + \nu\alpha)$ care corectează relaţia (I.4) reprezintă coeficientul i :

$$i = 1 - \alpha + \nu\alpha = 1 + \alpha(\nu - 1) \quad (I.15)$$

C.U.M. „T. ESCU" IAȘI

Din relaţia de mai sus rezultă:

$$\alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1} \qquad (I.16)$$

Prin disociere se pot produce doi sau mai mulţi ioni, deci $\nu \geqslant 2$, astfel că, în toate cazurile în care $i > 1$ inegalitatea $\Delta T' > \Delta T$ explică de ce, prin metoda ebulioscopică sau crioscopică, rezultă pentru electroliţi o masă molară mai mică decît cea reală.

Deoarece $$\Delta T' = K c \frac{1}{M'} \qquad (I.17)$$

în care M' este masa molară a electrolitului, rezultă că

$$M' = K c \frac{1}{\Delta T'} \qquad (I.18)$$

şi pentru că $\Delta T' > \Delta T$ rezultă că $M' < M$.

Relaţia poate fi corectată prin coeficientul i:

$$\Delta T' = K n_2 i = i \Delta T$$

de unde:

$$i = \frac{\Delta T'}{\Delta T} \qquad (I.19)$$

Cu această relaţie se poate calcula valoarea lui i şi apoi valoarea lui M' pe baza datelor experimentale. Dacă se cunoaşte numărul de moli solviţi într-un număr determinat de moli de solvent, din măsurarea valorii lui $\Delta T'$ se poate calcula valoarea lui i. Pe baza valorii lui i se poate calcula gradul de disociere α, folosind relaţia (I.16).

Gradul de disociere mai poate fi exprimat în funcţie de masa molară sau de variaţia punctului de îngheţare (sau fierbere) a soluţiei, astfel:

$$\frac{\Delta T'}{\Delta T} = i = \frac{K c}{K c} \cdot \frac{M}{M'} = \frac{M}{M'} \qquad (I.20)$$

Substituind valoarea lui i dată de relaţia (I.15), se obţine:

$$\frac{M}{M'} = 1 - \alpha + \nu\alpha \quad , \text{ de unde:}$$

$$\frac{M}{M'} - 1$$

$$\alpha = \frac{}{\nu - 1} \qquad (I.21)$$

sau

$$\alpha = \frac{\frac{\Delta T'}{\Delta T} - 1}{\nu - 1} \qquad (I.22)$$

Relaţiile cantitative stabilite pentru electroliţi arată că teoria lui Arrhenius este corectă dar aplicabilitatea acesteia în practică este limitată la soluţiile diluate si la electroliţii cu un grad de disociere relativ scăzut.

Din expresia coeficientului i rezultă că pentru electroliţii cu un coeficient de ionizare mai mare decît 2 sînt posibile mai multe trepte de ionizare: astfel, din expresia $i = 1 - \alpha + \nu\alpha$ rezultă:

pentru	$\nu = 2$	$i = 1 + \alpha$	electrolit binar
	$\nu = 3$	$i = 1 + 2\alpha$	electrolit ternar
	$\nu = 4$	$i = 1 + 3\alpha$	electrolit cuaternar.

Electroliţii binari prezintă o singură treaptă de disociere, electroliţii ternari pot avea două trepte de disociere, iar cei cuaternari trei trepte de disociere. Treptele de ionizare nu sînt însă în proporţii egale: pentru o soluţie de acid fosforic 0,1 M se constată o disociere de 27 % pentru treapta primară, 2×10^{-7} % pentru treapa secundară si 4×10^{-13} % pentru treapa terţiară.

I.3.- Echilibre de disociere în soluţii de electroliţi

Conform teoriei lui S.Arrhenius, moleculele unui electrolit dizolvat într-un solvent adecvat, se scindează în ioni cu sarcini electrice opuse. Cele două sarcini sînt în cantităţi echivalente

astfel încît soluţia ionică se prezintă neutră din punct de vedere electric.

Disocierea unui electrolit poate fi exprimată formal printr-o reacţie de echilibru de tipul:

$$MA \rightleftharpoons M^+ + A^- \qquad (I.23)$$

Această relaţie exprimă fenomenul real numai pentru electroliţii slabi, puţin disociaţi, pentru care echilibrul de disociere este măsurabil. In cazul unui electrolit puternic disociat, echilibrul se deplasează foarte mult spre dreapta, astfel încît electrolitul poate fi considerat total disociat.

In acest caz pentru a se evita confuziile, disocierea poate fi exprimat prin $HA \longrightarrow H^+ + A^-$.

Dar, nici această exprimare nu este strict riguroasă deoarece nu se ţine seama de fenomenul de solvatare a ionilor.

Relaţia ar trebui scrisă sub forma:

$$HA + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + A^-_{(aq)} \qquad (I.24)$$

Pentru simplificare, disocierea electrolitică se exprimă obisnuit sub forma:

$$KCl \longrightarrow K^+ + Cl^-$$
$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^- \qquad (I.25)$$
$$CuSO_4 \longrightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-} \quad \text{etc.,}$$

deci fără a ţine seama de fenomenul de solvatare.

Combinaţiile sărurilor simple se scindează, de regulă, în doi ioni; exemplu: $NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$.

Combinaţiile complexe disociază într-un ion complex şi mai mulţi ioni simpli; exemplu:

$$K_4\left[Fe(CN)_6\right] \rightleftharpoons \left[Fe(CN)_6\right]^{4-} + 4K^+ \qquad (I.26)$$

In cazul combinaţiilor chimice care prin disociere pot forma mai mult decît doi ioni se poate produce o disociere parţială:

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + SO_4H^- \qquad (I.27)$$

$$BaCl_2 \rightleftharpoons RaCl^+ + Cl^-$$

Ionii formaţi prin disociere împreună cu moleculele nedisociate pot conduce la combinaţii complexe; exemplu:

$$CdI_2 \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2I^- \qquad (I.28)$$

$$CdI_2 + 2I^- \rightleftharpoons \left[CdI_4\right]^{2-}$$

Ionii complecsi pot proveni şi din disocierea unei molecule duble:

$$Cd_2I_4 \rightleftharpoons Cd^{2+} + \left[CdI_4\right]^{2-} \qquad (I.29)$$

Sarcina ionilor complecsi rezultă din suma algebrică a sarcinilor ionilor componenţi; exemplu, pentru $\left[Fe(CN)_6\right]^{4-}$ sarcina rezultă din însumarea algebrică a 6 sarcini negative ale ionului CN^- si cele două sarcini pozitive ale ionului Fe^{2+}.

I.3.1.- Clasificarea electroliţilor

Electroliţii pot fi clasificaţi după două criterii de bază:

a).- după valoarea gradului de disociere:

b).- după numărul si valenţa ionilor din moleculă.

După primul criteriu deosebim:

1).- Electroliţi slabi, reprezentaţi prin acizii si bazele anorganice slabe (H_2CO_3, NH_4OH, etc.). prin majoritatea acizilor organici şi a altor combinaţii organice capabile să disocieze electrolitic. In soluţii normale, electroliţii slabi disociază în proporţii de sub 1 %.

2).- Electroliţi tari. reprezentaţi prin acizii anorganici tari, hidroxizii metalelor alcaline si prin sărurile anorganice; în soluţii normale acesti electroliţi disociază în proporţie de peste 30 %.

3).- Electroliţi intermediari, care sînt reprezentaţi prin-

tr-un grup restrîns de acizi şi baze, atît anorganice cît şi organice, care în soluţii normale disociază între 1 % si 50 %.

După criteriul numărului de ioni formaţi prin disociere si după valenţa acestor ioni, electroliţii pot fi clasificaţi în:

1).- Electroliţi binari, care prin disociere formează doi ioni; de exemplu: $HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$; $CuSO_4 \longrightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$.

Primul este un electrolit binar uni-univalent; al doilea este un electrolit binar bi-bivalent.(x)

2).- Electroliţi ternari, care prin disociere formează trei ioni; exemple: $H_2SO_4 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$ (I.30)

$$CaCl_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$$

Primul este un electrolit ternar uni-bivalent; al doilea este un electrolit ternar bi-univalent.

3).- Electroliţi cuaternari, care prin disociere formează patru ioni: $FeCl_3 \longrightarrow Fe^{3+} + 3Cl^-$; (I.31)

$$H_3PO_4 \longrightarrow 3H^+ + PO_4^{3-}$$

Primul este un electrolit tri-univalent, cel de al doilea un electrolit uni-trivalent.

Electroliţii binari disociază după schema generală:

$$CA \rightleftharpoons C^+ + A^- \qquad (C = \text{cation: } A = \text{anion}) \quad (I.32)$$

In cazul electroliţilor cu coeficient de ionizare mai mare decît 2 ($\nu > 2$), disocierea se poate produce în mai multe trepte după schema generală:

$$CA_3 \rightleftharpoons CA_2^+ + A^-$$

$$CA_2^+ \rightleftharpoons CA^{2+} + A^- \qquad (I.33)$$

$$CA^{2+} \rightleftharpoons C^{3+} + A^-$$

Numărul de ioni corespunzători treptelor intermediare de disociere este cu atît mai mic cu cît diluţia este mai mare.

(x): Valenţa ionilor se consideră în ordinea: pozitiv-negativ.

In soluţii diluate este predominantă ultima treaptă de disociere.

I.4.- Energetica disocierii electrolitice

I.4.1.- Energia de disociere

Substanţele care formează soluţii ce manifestă conductibilitate ionică pot fi împărţite, după criteriul structurii, în două categorii.

In una din acestea sînt incluse substanţele solide ale căror reţele cristaline sînt formate din ioni şi care, în stare solidă, manifestă o slabă conductivitate ionică. In aceste substanţe ionii sînt prezenţi chiar în stare solidă iar prin dizolvare acesti ioni debîndesc mişcare de translaţie.

In a doua categorie sînt incluse substanţele care posedă o structură moleculară, cum sînt unele gaze (HCl, HBr, etc.), sau unele lichide (H_2SO_4). Aceste substanţe formează ioni numai prin dizolvare într-un solvent adecvat; în ionizarea acestor substanţe natura solventului are un rol determinant.

Pentru substanţele din prima grupă -mult mai numeroase- prin dizolvare se produce o distrugere a reţelei cristaline, legăturile interionice slăbesc iar ionii capătă posibilitatea de a se mişca liber în soluţie. Fenomemul poate fi imaginat ca fiind format din două stadii:

a).- sublimarea substanţei cristaline ionice în vid cu formarea de vapori;

b).- trecerea vaporilor în solvent, în stare de ioni.

(Vaporii electroliţilor conţin molecule neutre ale substanţei sublimate; aşa de exmplu KCl în stare de vapori nu conţine ioni izolaţi. Disocierea în ioni a moleculelor gazoase necesită energii foarte mari, de ordinul 440-450 $kJmol^{-1}$.

Totuşi, la introducerea unei substanţe cristaline ionice în apă, disocierea electrolitică are loc spontan).

Energia de reţea a unei substanţe cristaline ionice se poate determina calculînd energia de formare a moleculei stabile din doi ioni infinit depărtaţi, avînd sarcinile $z_+ e$ şi respectiv $z_- e$, considerînd că interacţiunea ce se manifestă între acesti doi ioni este de natură coulombiană. Forţa de atracţie electrostatică dintr ioni va fi dată de relaţia:

$$f = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{z_+ \cdot z_- \cdot e^2}{r^2} \qquad (I.34)$$

(ε_0 = permitivitatea vidului; e = sarcina elementară: r = distanţa interionică).

Energia potenţială datorită atracţiei coulombiene va fi dată de relaţia:

$$U_a = \int_{\infty}^{r} f\,dr = \int_{\infty}^{r} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{z_+ \cdot z_- \cdot e^2}{r^2}\,dr = -\frac{z_+ \cdot z_- \cdot e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (I.35)$$

şi a cărei reprezentare grafică este redată de fig.I.1.

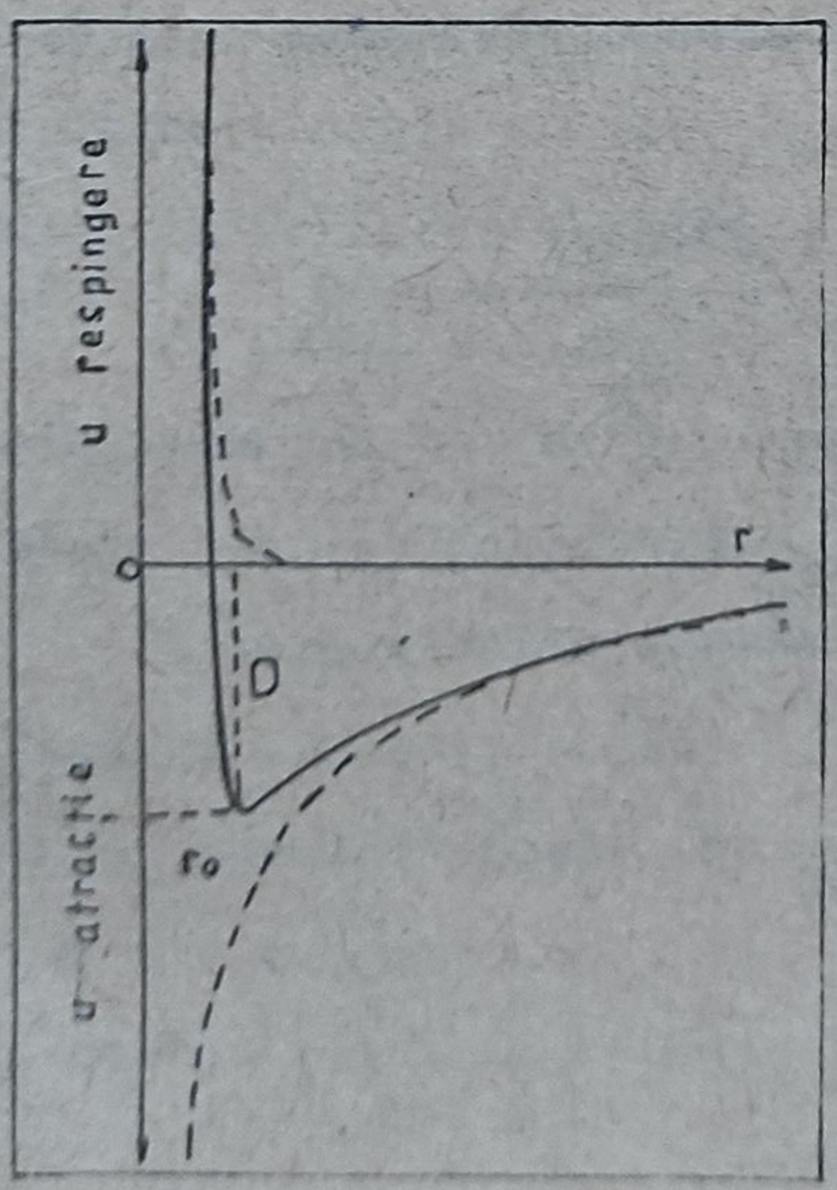


Fig.I.1: Reprezentarea schematică a energiei potenţiale a unei molecule ionice.

Se vede că atracţia electrostatică dintre ioni creşte pe măsură ce distanţa interionică r se micşorează; dar, dacă r devine foarte mic, forţa de atracţie se micşorează, apoi se anulează, după care între ioni încep să se manifeste forţe de repulsie, care cresc pe măsură ce r continuă să se micşoreze.

După N.Born, energia de repulsie între doi ioni este dată de relaţia:

$$U_r = \frac{b\,e^2}{r^n} \qquad (I.36)$$

(b = constantă, specifică substanţei ionice; n = 8–12, în funcţie de tipul reţelei cristaline).

Energia ansamblului cation-anion va fi exprimată de suma $U_a + U_r$:

$$U = -\frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{b\,e^2}{r^n} \qquad (I.37)$$

Suprapunerea energiilor de atracţie şi de respingere electrostatică între doi ioni de semn opus conduce la curba plină de pe fig. I.1.

Energia potenţială minimă a ansamblului este dată de condiţia:

$$\frac{dU}{dr} = \frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0^2} - \frac{b\,e^2\,n\,r_0^{n-1}}{r_0^{2n}} = 0 \qquad (I.38)$$

sau:

$$\frac{z_+ z_-}{4\pi\varepsilon_0 r_0^2} = \frac{b\,n\,r_0^{n-1}}{r_0^{2n}}$$

de unde rezultă pentru b expresia:

$$b = \frac{r_0^{n-1}\,z_+ z_-}{4\pi\varepsilon_0 n} \qquad (I.39)$$

Distanţa r_o, de echilibru, în molecula ionică stabilă, va fi dată de relaţia:

$$r_o = \left(\frac{b\, n\, 4\pi\, \varepsilon_o}{z_+\, z_-} \right)^{\frac{1}{n-1}} \qquad (I.40)$$

Eliminînd constanta b din relaţia (I.37) obţinem expresia, dată de N.Born, pentru energia de reţea, implicit pentru energia de disociere:

$$-U_d = \frac{z_+\, z_-\, e^2}{4\pi\, \varepsilon_o\, r_o} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \qquad (I.41)$$

Din relaţia anterioară se observă că energia de disociere este cu atît mai mare cu cît distanţa între ioni, r_o, şi razele lor proprii sînt mai mici si cu cît sarcinile lor electronice sînt mai mari. Energia U_d are semn negativ deoarece este definită ca valoarea inversă a lucrului de formare a moleculei electrolitului din ioni liberi.

Relaţia (I.41) se referă numai la o singură pereche de ioni; dacă se ţine seama si de ceilalţi ioni care formează reţeaua cristalină este necesar să se însumeze toate perechile de ioni pentru a obţine energia totală, U_o, de reţea, pe care o cedează ionii liberi, la formarea reţelei.

In cazul unei reţele cristaline raţionamentul urmează aceeasi cale, pornind tot de la legea lui Coulomb, ca si în cazul unei molecule simple, izolate.

Interacţiunile dintre ioni sînt însă mai complicate; asupra fiecărui ion acţionează un număr de ioni vecini, cu aceeaşi sarcină sau cu sarcină opusă. Distanţele dintre ioni în reţea sînt legate de distanţa cea mai mică, r_o, dintre ioni. prin factori ce depind de geometria reţelei. Energia reţelei poate fi exprimată prin relaţia:

$$U = - \frac{A\, z^2\, e^2}{4\, \pi\, \varepsilon_o r} + \frac{b\, e^2}{r^n} \qquad (I.42)$$

în care intervine factorul suplimentar A, specific tipului de reţea.

Constanta A, cunoscută sub denumirea de "constanta lui Madelung", depinde de tipul de reţea ionică si de numărul de coordinaţie. Distanţa minimă, de echilibru, calculată din condiţia $\frac{dU}{dr} = 0$, devine:

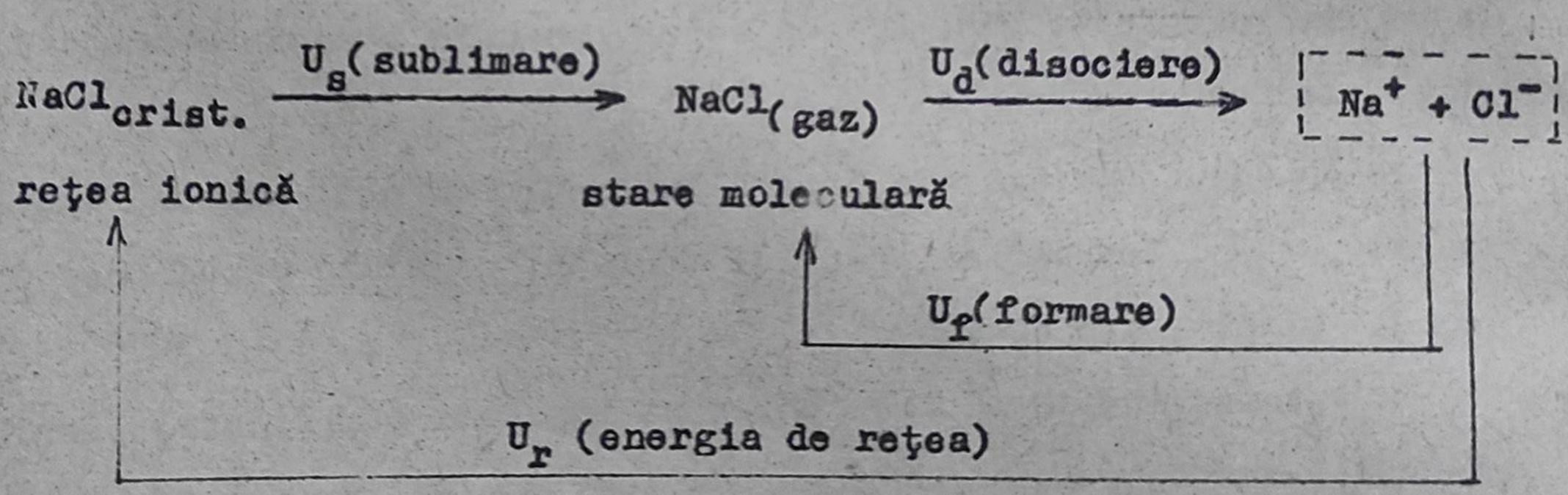
$$r_o = \left(\frac{b\, n\, 4\, \pi\, \varepsilon_o}{A\, z^2} \right)^{\frac{1}{n-1}}$$

Substituind această valoare a lui r_o în relaţia (I.42) şi considerînd un mol de substanţă ionică, se poate calcula energia molară de reţea:

$$U_o = N_A \frac{A\, z^2\, e^2}{4\pi\, \varepsilon_o r_o} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \qquad (I.43)$$

(N_A = numărul lui Avogadro).

Conform celor prezentate în acest paragraf, procesul de disociere electrolitică poate fi schematizat în modul următor (de exemplu pentru NaCl) :



Folosind datele indicate în literatură, pentru KCl se dispune de următoarele date cantitative:

$U_r = - 707{,}93$ k J mol^{-1} ; $U_s = 215{,}89$ k J mol^{-1} ; $U_d = 493.71$ k j mol^{-1}

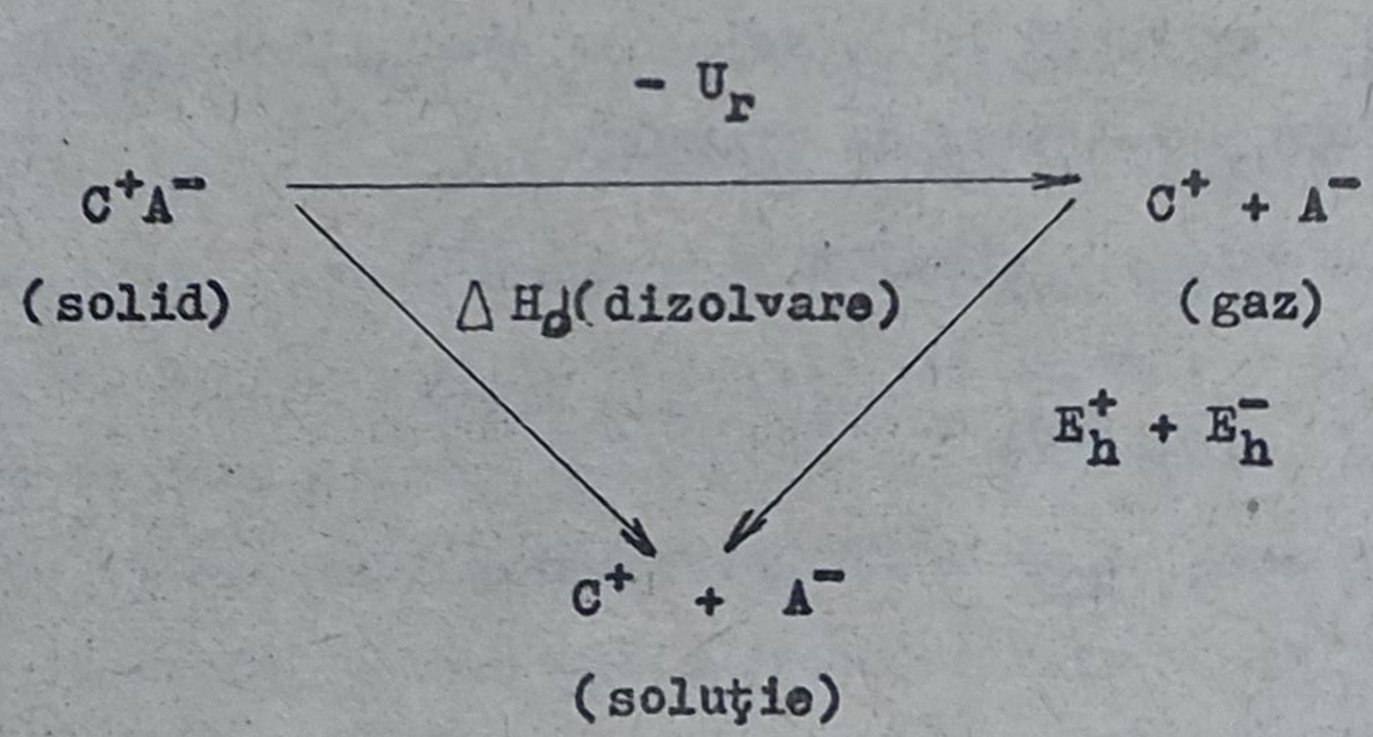
$$|U_s| + |U_d| = |U_r| .$$

Examinînd energiile de reţea şi pentru alte substanţe, se constată că acestea au valori destul de mari (-707,93 k J mol^{-1} pentru KCl, - 844,33 k J mol^{-1} pentru LiCl, etc.), deci simpla agitare termică nu este suficientă pentru ruperea reţelei. Pentru realizarea acestui proces este nevoie de un proces exoterm care să furnizeze energia necesară ruperii reţelei şi acest proces este solvatarea ionilor (respectiv hidratarea ionilor în cazul soluţiilor apoase).

I.4.2.- Energia de solvatare

Procesul de solvatare este caracterizat, din punct de vedere energetic, prin căldura de solvatare (hidratare), adică căldura degajată la formarea ionului solvatat din ioni gazoşi şi molecule de dizolvant. Valoarea acestei energii se poate calcula pe baza unui proces ciclic asemănător unui ciclu Haber-Born.

Vom considera un mol de sare în stare cristalină care, prin sublimare, trece în stare de ioni gazoşi; în această transformare se cheltueşte energia - U_r



La dizolvarea ionilor gazoşi, pentru a forma soluţia ionică infinit diluată, se cheltuieşte energia de solvatare ($E_h^+ + E_h^-$) = = E_h . Dar, se poate ajunge la aceeasi stare şi prin dizolvarea sării; deci, pentru a forma soluţia infinit diluată:

$$\Delta H_d = - U_r + E_h \qquad (I.44)$$

Căldura de dizolvare este foarte mică, mai mică cu două ordine de mărime decît energia de rețea, de aceea în procesul de dizolvare energia de rețea este compensată; în cea mai mare măsură, de energia de solvatare. Dacă energia de rețea este mai mare decît căldura de solvatare, se va absorbi căldură din mediul înconjurător; solvatarea se manifestă ca un proces endoterm. Dacă energia de rețea este mai mică decît energia de solvatare, se va degaja căldură către mediul exterior; solvatarea se manifestă ca un proces exoterm.

Energiile de rețea se pot cunoaste cu destulă precizie iar căldura de solvatare se poate determina experimental, deasemenea, cu o bună precizie, deci energia de solvatare (hidratare) poate fi calculată cu o suficientă acurateță.

Dar, prin această metodă se determină suma energiilor de solvatare pentru perechea de ioni care formează molecula electrolitului.

Determinîndu-se energiile de solvatare (hidratare) pentru o serie de săruri simple avînd un cation comun si anioni diferiți, respectiv pentru o serie de săruri avînd un anion comun și cationi diferiți, se observă că între valorile energiilor de solvatare se obțin diferențe constante: de exemplu:

$$E_{h,\ LiF} - E_{h,\ LiCl} = 144{,}76 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$E_{h,\ NaF} - E_{h,\ NaCl} = 139{,}74 \text{ k j mol}^{-1}$$

$$E_{h,\ KF} - E_{h,\ KCl} = 139{,}74 \text{ k J mol}^{-1}$$

și respectiv:

$$E_{h,NaCl} - E_{h,KCl} = 79{,}49 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$E_{h,NaBr} - E_{h,KBr} = 84{,}09 \text{ k J mol}^{-1}$$

$E_{h,NaI} - E_{h,KI} = 76,15$ k J mol^{-1}

Rezultă, că diferenţele se manifestă, de fapt, între energiile de solvatare ale ionului F^- şi ionului Cl^- respectiv Na^+ si K^+. In soluţii diluate energia de solvatare se compune aditiv din anumite energii de solvatare caracteristice fiecărui ion.

Cunoscînd energia de solvatare a unui ion se poate calcula, pe baza acestor date, energia de solvatare a ionului pereche.

I.4.3.- Influenţa naturii solventului asupra disocierii

Prin solvirea unui electrolit într-un solvent adecvat, forţele de interacţiune dintre ioni se micsorează considerabil astfel încît,în soluţie, ionii capătă un grad de libertate mărit în raport cu starea lor în reţeaua cristalină, ceea ce conferă soluţiilor ionice anumite proprietăţi specifice, cum ar fi conductibilitatea electrică.

Capacitatea unui electrolit de a disocia într-o măsură mai mare sau mai mică este influenţată de unele proprietăţi specifice ale solventului folosit, cum ar fi permitivitatea, polaritatea moleculelor, posibilitatea de a forma complecşi cu structuri mai mult sau mai puţin complicate.

Energiile care menţin ionii compactizaţi sub forma reţelelor cristaline au valori destul de mari. Marea mobilitate a ionilor în soluţie presupune o micşorare considerabilă a acestei energii de interacţiune, proces în care solventul joacă un rol determinant.

Energia care participă la formarea unei reţele cristaline ionice poate fi evaluată presupunînd că pe un corp cu proprietăţi de conductor electric, de exemplu o sferă cu raza r, am aduce treptat sarcini electrice elementare pînă cînd sfera si-ar mări sarcina electrică proprie de la valoare nulă la valoarea q_0.

Forţele de respingere electrostatică vor împiedeca acumularea

pe sferă a unei sarcini electrice oricît de mari.

Admiţînd că sarcina de saturaţie a sferei este q, aducerea pe sferă a unei noi sarcini electrice elementare dq ar fi supusă unei forţe de respingere:

$$dF = \frac{q\,dq}{4\pi\varepsilon_o r^2} \qquad (I.45)$$

Lucrul necesar pentru a aduce sarcina electrică q de la infinit pe sferă, învingînd forţa de respingere, va fi dat de:

$$W_o = \int_o^{q_o} r\,dF = \frac{q_o^2}{8\pi\varepsilon_o r} \qquad (I.46)$$

Dacă sfera nu s-ar afla în vid ci într-un mediu oarecare, cu permitivitate ε , atunci:

$$W = \frac{q_o^2}{8\pi\varepsilon r} \qquad (I.47)$$

Diferenţa dintre cele două energii, $W_o - W$ va reprezenta pierderea de energie cînd aceasta este transportată din vid într-un mediu cu permitivitate ε :

$$W_o - W = \frac{q_o^2}{8\pi r}\left(\frac{1}{\varepsilon_o} - \frac{1}{\varepsilon}\right) \qquad (I.48)$$

Dar, $\varepsilon = \varepsilon_o \times \varepsilon_r$ (ε_r = permitivitatea relativă), deci:

$$W_o - W = \frac{q_o^2}{8\pi r\,\varepsilon_o}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r}\right) \qquad (I.49)$$

Termenul din paranteză este foarte apropiat de unitate pentru medii de permitivitate relativ mare; astfel, pentru apă, la care $\varepsilon_{r,H_2O} = 80$, vom avea: $1 - \frac{1}{\varepsilon_r} \approx 0{,}988$

Rezultă că prin transportarea ionului din vid într-un mediu

cu permitivitatea ε_r, ionul va pierde 0,988 din energia să.

Micşorarea atît de pronunţată a energiei ionului aflat în soluţie apoasă explică stabilitatea acestuia în soluţie.

Chiar în cazul unui solvent cu ε_r mult mai mic, diferenţa $1 - \frac{1}{\varepsilon_r}$ rămîne destul de apropiată de unitate. Astfel, în cazul alcoolului etilic pentru care $\varepsilon_r \approx 26$, diferenţa $1 - \frac{1}{\varepsilon_r} \approx 0{,}961$, deci pierderea de energie, chiar în mediu de alcool etilic, va fi încă destul de mare.

Din legea lui Coulomb rezultă că în soluţie forţele de atracţie dintre ioni se micşorează mult datorită permitivităţii mediului; astfel:

$$F_0 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

valabilă pentru vid (în care $\varepsilon_0 = \frac{1}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^9} \left[\frac{F}{m}\right] =$

$= 8{,}85 \times 10^{-12}$ farad x metru^{-1}); iar pentru un mediu cu permitivitate ε :

$$F = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \cdot \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad ;$$

de unde:

$$\frac{F_0}{F} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$$

Dar, $\varepsilon = \varepsilon_0 * \varepsilon_r$, deci $\frac{F_0}{F} = \varepsilon_r$, iar $F = \frac{F_0}{\varepsilon_r}$ (I.50)

de unde rezultă că forţa de atracţie dintre ioni, într-un mediu cu permitivitate ε_r, se micşorează de ε_r ori faţă de forţa de atracţie care se manifestă în vid.

Influenţa permitivităţii solventului reiese din tabelul I.1, în care sînt indicate valorile procentului de disociere a iodurii de tetraetilamoniu, $\left[N(C_2H_5)_4\right] I$, în diferiţi solvenţi cu permitivităţi diferite.

Tabelul I.1:

Procentul de disociere a iodului de tetraetil-amoniu, $[N(C_2H_5)_4]$ I în diferiţi solvenţi (după Walden)

Solventul	Permitivitatea relativă ε_r	Disocierea % conc.soluţiei, mol l^{-1}		
		0,01	0,001	0,0005
Apa	81,7	91	98	99
Formamidă	84,0	93	98	98
Nitrobenzen	33,4 - 37,4	71	88	90
Alcool metilic	32.5 - 37,4	73	88	90
Benzonitril	26,0	61	80	84
Acetonă	20,7 - 21,9	50	74	80
Anhidridă acetică	17,9	58	79	84
Aldehidă benzoică	14,5 - 16,9	51	73	78

Se observă că la aceeaşi concentraţie disocierea iodurii creşte paralel cu permitivitatea solventului.

I.5.- Electroliţi tari si electroliţi slabi

Printre mărimile caracteristice soluţiilor de electroliţi se numără si "gradul de disociere". Majoritatea electroliţilor manifestă grade de disociere sau foarte mici, apropiate de zero, sau foarte mari, apropiate de unitate. Astfel, clasificarea electroliţilor după criteriul gradului de disociere se fac în două grupe: electroliţi slabi si electroliţi tari.

Incadrarea unui electrolit în una sau alta din grupe este, astfel, destul de comodă.

Din grupa electroliţilor tari fac parte sărurile anorga-

nice[x] şi unii acizi anorganici (HCl, HNO_3, HBr, HI, H_2SO_4, etc.) şi bazele: LiOH, NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$.

Din grupa electroliţilor slabi fac parte majoritatea acizilor şi bazelor, acizi organici, unele substanţe organice capabile să disocieze, etc.

Deosebirea dintre electroliţii tari şi cei slabi nu constă numai în gradul de disociere diferit.

Soluţiile diluate ale electroliţilor slabi au proprietăţi apropiate de cele ale soluţiilor ideale. Astfel, constanta de disociere, K_d, caracterizează destul de exact echilibrul de disociere a unui electrolit:

$$MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$$

Constanta de disociere poate fi exprimată sub forma:

$$K_d = \frac{C_{M^+} \cdot C_{A^-}}{C_{MA}} \quad , \quad \text{sau} \quad K_d = \frac{C\,\alpha^2}{1-\alpha}$$

Valoarea constantei K_d rămîne practic nemodificată atunci ând concentraţia soluţiei ionice variază între anumite limite, atîtel ca soluţia să rămînă totuşi diluată.

In cazul soluţiilor mai concentrate, relaţiile de mai înainte se verifică dacă în locul concentraţiilor se folosesc activităţile.

Gradul de disociere, determinat prin diferite metode experimentale, dă pentru soluţii diluate de electroliţi rezultate comparabile.

Un acelaşi comportare o au electroliţii tari; aceştia, chiar în soluţii diluate, prezintă abateri mari de la legile soluţiilor ideale. Determinarea gradului de disociere a electroliţilor tari,

---

(x): Fac excepţie sărurile anorganice $CdCl_2$, CdI_2, $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$, $ZnCl_2$, ZnI_2, $Fe(CNS)_3$, care se manifestă ca electroliţi slabi.

realizată prin diferite metode experimentale, conduce la rezultate diferite a căror discrepanţă nu poate fi atribuită erorilor experimentale. Gradul de disociere, determinat experimental, nu corespunde disocierii reale a electrolitului ci reprezintă o valoare "aparentă".

Aceste fapte, precum şi abaterile electroliţilor tari de la alte legi, au impus completarea teoriei clasice a disocierii electrolitice.

S-a admis că în soluţii diluate electroliţii tari sînt complet disociaţi ($\alpha = 1$), dar că între ioni există interacţiuni electrostatice puternice, fenomen neglijat în teoria clasică. Datorită interacţiunilor ionice, structura electroliţilor capătă unele caracteristici proprii.

Comparînd dispunerea ionilor în reţeaua cristalină cu situaţia lor în soluţie, se constată că în reţea ionii sînt dispuşi după anumite reguli, impuse de sarcinile şi dimensiunile ionilor.

Aşezarea ionilor în reţeaua cristalină este strict regulată iar distanţele dintre ei sînt cele mai mici posibile pentru ionii cu sarcini opuse şi cît mai mari posibile pentru ioni cu sarcini identice; în felul acesta, energia de reţea capătă valori determinate pentru fiecare substanţă ionică.

In soluţii, distanţele dintre ioni sînt considerabil mai mari decît în reţeaua cristalină, dar forţele care se exercită între ioni, deşi considerabil mai mici, nu sînt totuşi egale cu zero şi drept urmare nu pot fi neglijate.

Dacă solventul s-ar manifesta ca un mediu continuu ionii ar căpăta o aranjare similară cu cea din reţeaua cristalină, dar distanţele dintre ei ar fi cu mult mai mari. Agitaţia termică ar determina o mişcare a ionilor în jurul unor poziţii de echilibru. Interacţiunile dintre ioni ar tinde către o astfel de aranjare,

dar deoarece solventul este alcătuit din molecule aflate în mişcare continuă şi dezordonată, ionii vor fi şi ei antrenaţi în această mişcare şi deci nu pot forma o structură spaţială ordonată.

Din manifestarea celor două acţiuni, pentru ionii din soluţie rezultă o repartizare intermediară între aşezarea ordonată din reţeaua cristalină şi repartizarea dezordonată a moleculelor solventului. Totalitatea ionilor din soluţie posedă o energie asemănătoare cu energia de reţea. Aceasta se manifestă la diluarea soluţiei, cînd distanţa dintre ioni creşte iar forţele ce se exercită îşi modifică valoarea. Interacţiunea electrostatică are valori destul de mari, intensitatea cîmpului electrostatic produs de o sarcină "e" la distanţa r fiind:

$$E = \frac{1}{\varepsilon_0} \cdot \frac{e}{4 \pi r^2}$$

Substituind în această relaţie mărimile prin valorile lor proprii, $e = 1{,}6021 \times 10^{-19}$ Coulombi; $\varepsilon_0 = 8{,}85 \times 10^{-12}$ farad x x m^{-1}; $r = 1.10^{-9}$ m, se obţine pentru E valoarea de $14{,}4 \times 10^{8}$ Volt m^{-1}, sau $14{,}4 \times 10^{6}$ Volt cm^{-1} (Fig. I.2).

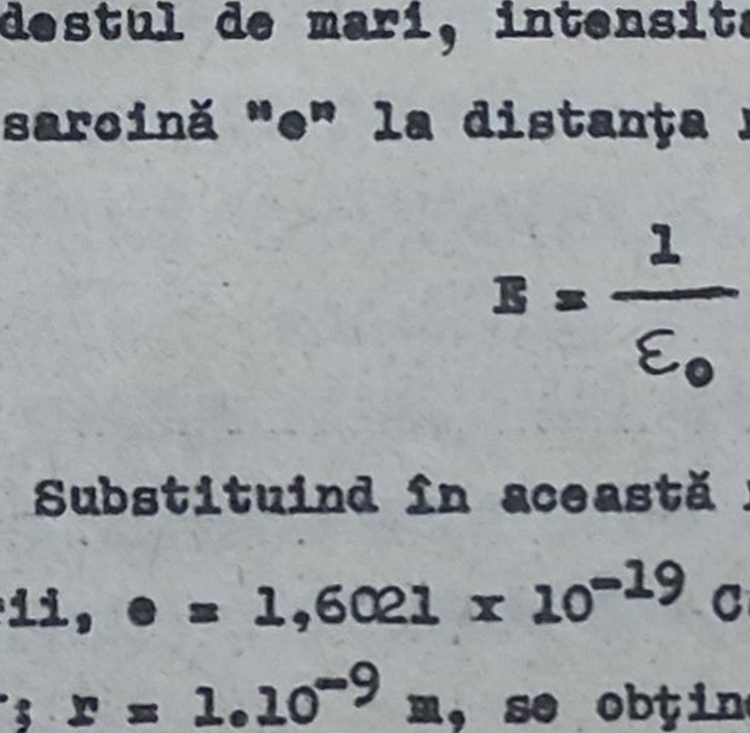


Fig. I.2: Variaţia interacţiunii electrostatice în funcţie de distanţa dintre ioni.

Cîmpurile cu intensităţi de acest ordin de mărime influenţează puternic mişcarea termică, dezordonată, a ionilor cînd aceştia sînt suficient de apropiaţi între ei. Repartizarea ionilor în soluţie nu este totuşi complet dezordonată; în jurul fiecărui ion cu anumită sarcină electrică se grupează ioni cu sarcini de semn contrar, formînd ceea ce se numeşte "atmosferă ionică".

Atmosferele ionice ale diferiţilor ioni vecini se întrepătrund deoarece fiecare ion poate fi considerat ca "ion central" al unui astfel de "atmosfere ionice" încît, statistic, vom găsi în orice punct al soluţiei aceeaşi repartizare a sarcinilor ionice, pozitive şi negative. O astfel de structură, admisă pentru soluţiile ionice, explică satisfăcător particularităţile pe care le manifestă soluţiile de acest fel în comparaţie cu soluţiile moleculare.

In soluţiile de neelectroliţi, la diluţii suficient de mari, moleculele substanţelor dizolvate nu interacţionează practic deoarece forţele intermoleculare scad repede cu distanţa; aceste soluţii pot fi considerate ideale.

In cazul electroliţilor tari interacţiunile dintre ioni scad mult mai lent cu creşterea distanţei interionice şi chiar în soluţii diluate păstrează valori suficient de mari, astfel încît nu pot fi neglijate; de aceea, în relaţiile aplicate soluţiilor ionice trebuie să se înlocuiască concentraţiile prin activităţi.

Calcularea gradului de disociere pe baza valorilor conductibilităţilor, sau pe baza variaţiei temperaturii de îngheţare a soluţiilor ionice cu concentraţia, conduce în cazul soluţiilor de acest tip la valori care diferă mult între ele, deşi aceste soluţii provin din electroliţi tari. Rezultă deci că gradul de disociere calculat pentru electroliţii tari nu corespunde unei situaţii fizice determinate. Pentru soluţiile cărora li se poate aplica

teoria electroliţilor tari şi care sînt suficient de diluate ($\alpha = 1$) se poate afirma că nu conţin molecule nedisociate ci numai ioni, a căror activitate însă este micşorată într-o anumită măsură de interacţiunile electrostatice dintre ioni. Aceste interacţiuni influenţează în mod deosebit diferitele procese care au loc în soluţiile ionice. Astfel, se exercită o anumită influenţă asupra presiunii vaporilor la suprafaţa soluţiei respective, deci implicit asupra temperaturilor de îngheţare, dar şi asupra mişcării ionilor într-un cîmp electric, adică asupra conductibilităţii. Din această cauză valorile gradului de disociere determinate pe baza acestor femomene sînt diferite şi reprezintă de fapt "valori aparente" (ale gradului de disociere).

Considerînd fenomenul de disociere într-un mod simplificat, s-ar putea admite următorul tablou: pentru un electroli cu $\alpha = 0,7$, potrivit teoriei clasice a disocierii electrolitice, 70 % din moleculele dizolvate sînt disociate în "ioni liberi", iar 30% din moleculele solv i tului sînt nedisociate, ionii acestora neparticipînd,ca particule independente, la procesele care au loc în soluţie.

Conform teoriei electroliţilor tari, un astfel de electrolit este complet disociat ($\alpha = 1$), toate moleculele solvitului sînt scindate în ioni dar din cauza interacţiunilor acesti ioni nu sînt "liberi" decît în proporţie de 70 %: circa 30 % din activitatea lor ca particule independente, încărcate electric, este anihilată de forţele de interacţiune electrostatică ce se exercită între ioni.

Această interacţiune electrostatică determină efecte diferite asupra diverselor proprietăţi fizice ale soluţiilor ionice, de aceea gradul de disociere, determinat prin diferite procedee, conduce la valori care nu coincid.

Astfel de interacţiuni electrostatice se manifestă şi în cazul soluţiilor electroliţilor slabi dar, în aceste soluţii numărul ionilor pe unitatea de volum de soluţie fiind mic distanţele dintre ioni sînt mai mari în comparaţie cu cele întîlnite în soluţiile electroliţilor tari, de aceea şi interacţiunile electrostatice sînt mai slabe şi pot fi neglijate fără a depăşi erorile acceptabile.

I.6.- Hidratarea ionilor

Între ionii unui electrolit solvit şi moleculele solventului se stabilesc interacţiuni de natură electrostatică datorită cărora moleculele polare ale solventului se grupează în jurul ionilor formînd sisteme mai mult sau mai puţin stabile.

Explicarea fenomenului de hidratare şi a structurii ionului hidratat, în cazul solventului apă - presupune următoarele procese elementare:

- în jurul fiecărui ion se grupează un număr diferit de molecule de apă, legate chimic,

- între ionii hidrataţi, ionii liberi şi moleculele de apă se stabileşte un echilibru dinamic.

Numărul moleculelor de apă care intră în interacţiune cu un ion este o funcţie de raza ionului respectiv şi de numărul de coordinaţie al acestuia. Studiile asupra mobilităţii ionului au arătat că moleculele de apă din prima sferă de hidratare prezintă o legătură complexă şi că acest înveliş nu este afectat de temperatură. Primul strat de hidratare conţine molecule de apă legate chimic de ionul respectiv: acest strat însoţeste ionul în toate procesele de transport la care participă acesta. Această hidratare se numeşte "hidratare chimică" sau "hidratare internă".

Este posibilă şi formarea altor sfere de hidratare, în

special în jurul ionilor cu raze mai mici sau la ionii polivalenţi.

A doua sferă de hidratare, formată prin orientarea moleculelor dipolare ale apei în cîmpul produs de ion, este mai slab legată de ionul respectiv şi este influenţată de temperatură.

In unele cazuri, la ionii cu număr de coordinare mai mare, se constată o puternică modificare a structurii moleculelor de solvent, exercitată de cîmpul electric al ionului. Acest fenomen apare în cazul unor electroliţi care, prin dizolvare, în loc să mărească viscozitatea soluţiei, deja existente, o micşorează datorită faptului că mărirea vîscozităţii prin concentrarea soluţiei este mai mică decît scăderea acesteia, ca urmare a modificării structurii moleculare a solventului.

Hidratarea produsă prin orientarea moleculelor polare ale apei în jurul unui ion, pe unul sau mai multe "straturi de hidratare", precum şi modificările produse în structura moleculelor de apă grupate în jurul ionului este numită "hidratare externă" sau "hidratare fizică"

I.6.1.- <u>Gradul de hidratare</u>

Gradul de hidratare depinde de dimensiunile ionului şi de sarcina electrică a acestuia. Ionii cu rază mai mică, avînd o atmosferă electronică mai redusă, prezintă un cîmp electric mai puternic şi prin urmare sînt capabili să atragă electrostatic mai multe molecule polare de apă, formînd mai multe straturi de hidratare. In acest fel se explică de ce ionii de Litiu, Li^+, cu dimensiuni proprii reduse , sînt capabili să atragă electrostatic mai multe molecule polare de apă, formîndu-şi mai multe straturi de hidratare. Ca urmare, ionii de litiu, deşi foarte mici ca dimensiune, se deplasează mai lent, sub acţiunea unui cîmp electric exterior, decît ionii de cesiu, Cs^+, cu dimensiuni proprii mai mari.

Ionii cu raze mai mici îşi formează sfere de hidratare mai mari decît ionii mai voluminoşi, care se hidratează mai puţin.

Gradul de hidratare este invers proporţional cu raza ionului.

Considerînd o particulă sferică, cu raza r, care se deplasează într-un mediu cu viscozitate η , sub acţiunea unei forţe f, această particulă se va deplasa cu viteza v.

Conform relaţiei lui Stokes:

$$f = 6\pi r \eta v \qquad (I.51)$$

Dacă particula sferică este un ion care se deplasează sub acţiunea unui cîmp electric de intensitate E, forţa care acţionează asupra ionului va fi:

$$f = E \cdot e\, z \qquad (I.52)$$

(z = sarcina ionului).

Din egalarea relaţiilor (I.51) şi (I.52) rezultă:

$$r = \frac{E\, e\, z}{6\pi \eta v} \qquad (I.53)$$

Pe baza mărimilor care sînt accesibile pe cale experimentală se poate calcula raza aparentă, r', a ionului. Calculîndu-se raza ionului pe baza volumului ionic se obţine raza reală, r, a ionului. Determinările efectuate pentru un număr de ioni monovalenţi arată că diferenţa

$$r' - r \approx d_{H_2O} \qquad (I.54)$$

(d_{H_2O} = diametrul moleculei apei).

Notînd cu r_{H_2O} raza moleculei de apă, rezultă că:

$$\frac{r' - r}{2\, r_{H_2O}} = 1 \qquad (I.55)$$

Acest rezultat arată că ionul posedă o singură sferă de hi-

dratare. Numărul moleculelor de apă din componenţa acestei sfere se numeşte "număr de hidratare".

Pentru un număr apreciabil de ioni cînd în general valenţa z mai mare decît 1, raportul (I.55) este mai mare decît unitatea, ceea ce arată că stratul de hidratare este mai gros decît un singur strat de molecule de apă.

In tabelul I.2 sînt indicate razele aparente (r') şi cele reale (r) raportate la raza ionului de hidrogen, H^+.

Tabelul I.2:

Razele aparente şi reale ale unor ioni raportate la raza ionului de hidrogen

Ionul	Cs^{2+}	K^+	Tl^+	Pb^{2+}	Ag^+	Na^+	Li^+
Raza reală (r)	2,57	2,20	1,60	1,63	1,33	1,76	1,42
Raza aparentă (r')	5,05	5,32	5,21	5,63	6,33	7,90	10,03
Raportul $\frac{r' - r}{2\, r_{H_2O}}$	0,80	1,00	1,10	1,20	1,50	1,90	2,60
Număr molecule apă asociată.	13,00	16,00	16,00	20,00	29,00	<66,00	<120,00

I.7.- Activitatea; coeficientul de activitate

In studiul gazelor ideale şi al echilibrelor de fază se utilizează mărimea numită "fugacitate"; pentru un component al unui sistem monofazic, "fugacitatea" se defineşte prin relaţia diferenţială:

$$d\mu_{i_T} = R\,T\,d\ln f_i \qquad (I.56)$$

(μ_i = potenţialul chimic al componentului i al sistemului;
f_i = fugacitatea componentului i).

Prin integrarea relaţiei (I.56) pentru condiţii izoterme rezultă:

$$\mu_i = C + R\,T \ln f_i$$

sau:

$$\mu_i = \mu_i^o + R\,T \ln f_i \qquad (I.57)$$

în care constanta de integrare μ_i^o are semnificaţia fizică a potenţialului chimic al componentului i pentru fugacitatea egală cu unitatea.

Pentru definirea fugacităţii este necesară stabilirea unei "stări standard" a sistemului: starea gazului perfect; ca mărime de stare s-a ales presiunea, care în condiţii standard devine egală cu fugacitatea; astfel:

$$\lim_{p \to 0} \frac{f}{p} = 1 \qquad (I.58)$$

Extinderea noţiunii de "fugacitate" la sistemele aflate în stare condensată nu se realizează decît teoretic, deoarece fugacitatea unui corp solid, la temperaturi şi presiuni mai mici, are o valoare atît de mică încît uneori este imposibilă determinarea ei pe cale experimentală. Din această cauză s-a considerat utilă introducerea noţiunii de "activitate" a unui component, noţiune definită prin relaţia:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^o} \qquad (I.59)$$

în care f_i = fugacitatea componentului i aflat în starea actuală iar f_i^o = fugacitatea acestuia, în starea standard aleasă (ambele stări fiind izoterme). Definirea completă a activităţii implică alegerea unei mărimi de stare astfel ca activitatea componentului să tindă către unitate cînd mărimea aleasă drept referinţă, X, tinde către valoarea X^*, pentru care sistemul capătă proprietăţile unui sistem aflat în stare standard, adică:

$$\lim_{X \to X^*} \frac{a_i}{X} = 1 \qquad (I.60)$$

Presupunînd că pentru starea aleasă, fugacitatea unui component este f_i^{ϕ}, atunci:

$$\mu_i^{\circ} = C + RT \ln f_i^{\phi}$$

(la temperatura T).

Rezultă pentru potenţialul chimic al aceluiaşi component i, aflat într-o stare arbitrară şi la aceeasi temperatură:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i \qquad (I.61)$$

în care a_i desemnează activitatea componentului i.

I.7.1.- Activitatea soluţiilor de electroliţi

Pentru soluţiile apoase de electroliţi a căror compoziţie este exprimată prin molalitatea substanţei solvite, s-a adoptat următoarea convenţie:

a) pentru solvent: $\lim_{N_1 \longrightarrow 1} \frac{a_1}{N_1} = 1$ (I.62)

b) pentru substanţa solvită: $\lim_{m \longrightarrow 0} \frac{a_2}{m} = 1$ (I.63)

în care $\frac{a_1}{N_1} = \gamma_1$ iar $\frac{a_2}{m} = \gamma_m$ (γ = coeficientul de activitate)

Activitatea ar putea fi considerată ca o "concentraţie efectivă" sau " concentraţie reală" a unei substanţe solvite, iar coeficientul de activitate ca o măsură a abaterii comportării soluţiilor reale de la legile soluţiilor ideale.

In general, activitatea poate fi exprimată prin:

$$a = \gamma_x \cdot X \qquad (I.64)$$

de unde rezultă:

$$\gamma_x = \frac{a}{X} \qquad (I.65)$$

Coeficientul de activitate, γ, poate fi exprimat după modul cum este exprimată concentraţia soluţiei ionice:

coeficient de activitate molal, $\gamma_m = \frac{a}{m}$ (I.66)

coeficient de activitate molar, $\gamma_c = \frac{a}{c}$ (I.67)

Dar, indiferent de modul de exprimare, avem:

$$\lim_{x \longrightarrow 0} \gamma_x = 1 \qquad \text{(I.68)}$$

ceea ce înseamnă că la diluţie infinită coeficientul de activitate, pe orice scală de concentraţie, tinde către unitate.

I.7.2.- Definirea activităţii electrolitice

Considerînd un electrolit în soluţie, ecuaţia stoichiometrică după care are loc disocierea poate fi exprimată sub forma:

$$M_{\nu_+} A_{\nu_-} \rightleftharpoons \nu_+ M^{z+} + \nu_- M^{z-} \qquad \text{(I.69)}$$

în care ν_+ , ν_- = numărul de ioni pozitivi, respectiv negativi, care se formează în soluţie ca urmare a disocierii electrolitului; z_+, z_- = sarcinile electrice ale ionilor.

Din punctul de vedere al sarcinii electrice globale, soluţia ionică este neutră, fapt exprimat prin relaţia:

$$\nu_+ |z_+| = \nu_- |z_-| \qquad \text{(I.70)}$$

Dacă considerăm că s-au dizolvat m moli de substanţă ionogenă în $n_1 = \frac{1000}{M_1}$ moli solvent, la echilibru se vor găsi în soluţie m_n moli nedisociaţi de ionogen, m_+ moli de cationi şi m_- moli de anioni, astfel că:

$$m_+ = \nu_+ (m - m_n) \qquad \text{(I.71)}$$

şi $$m_- = \nu_- (m - m_n)$$

La o temperatură şi presiune dată, variaţia entalpiei libere a soluţiei este dată de expresia:

$$dG_{T,p} = \mu_n dm_n + \mu_+ dm_+ + \mu_- dm_- + \mu_1 dn_1 \qquad \text{(I.72)}$$

în care μ_n, μ_+, μ_- si μ_1 sînt potenţialele chimice ale ionigenului, ale ionilor pozitivi, ale ionilor negativi, respectiv al solventului.

Potenţialele chimice ale ionilor pot fi exprimate astfel:

$$\mu_+ = \left(\frac{\partial G}{\partial m_+}\right)_{T,p,m_n,m_-,n_1} \quad \text{si} \quad \mu_- = \left(\frac{\partial G}{\partial m_-}\right)_{T,p,m_n,m_+,n_1} \tag{I.73}$$

Dar, potenţialele chimice sînt mărimi inaccesibile unor măsurări experimentale deoarece ar trebui să realizăm o variaţie infinit mică a concentraţiei unui ion menţinînd constantă concentraţia celuilalt ion, ceea ce este imposibil din cauza condiţiei de neutralitate electrică a soluţiei (I.70). Dacă variază numărul de ioni cu o anumită încărcare, va avea loc automat o variaţie echivalentă în concentraţia ionului pereche, astfel ca soluţia ionică să-si menţină neutralitatea electrică.

Din ecuaţiile (I.71) şi (I.72) se poate obţine pentru expresia entalpiei libere următoarea formă:

$$dG_{T,p} = (\mu_n - \nu_+\mu_+ - \nu_-\mu_-)dm_n + (\nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-)dm + \mu_1 dn_1 \tag{I.74}$$

Presupunînd că am dizolva m moli electrolit în n_1 moli solvent si că menţinem constante aceste valori, procesul de disociere va avea loc pînă cînd se atinge starea de echilibru, pentru care entalpia liberă este minimă, condiţie ce se poate exprima prin:

$$\frac{\partial G}{\partial m_n} = \mu_n - \nu_+\mu_+ - \nu_-\mu_- = 0 \tag{I.75}$$

(deoarece m_n este, în acest caz, singura variabilă).

Potenţialul chimic al electrolitului nedisociat, la echilibru, va fi:

$$\mu_n = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_- \tag{I.76}$$

Dar, se poate varia numărul m de moli solviţi suficient de lent pentru ca echilibrul să fie atins în orice moment, astfel

încît din ecuaţia (I.74) rezultă:

$$dG_{T,P} = (\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-) dm + \mu_1 dn_1 \qquad (I.77)$$

Numim "potenţial chimic al electrolitului" mărimea:

$$\mu_2 = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \qquad (I.78)$$

şi observăm că are aceeasi expresia ca si potenţialul μ_n, de unde rezultă că μ_2 este egal cu potenţialul chimic al moleculelor nedisociate de ionogen, care se găsesc în echilibru cu ionii produşi prin disociere:

$$\mu_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial m}\right)_{T,p,n_1} \qquad (I.79)$$

deci μ_2 poate fi determinat experimental deoarece m poate fi variat independent.

Potenţialele chimice μ_+ şi μ_- ale ionilor separaţi nu au sens fizic; se poate determina potenţialul μ_2, care este o combinaţie liniară între μ_+ şi μ_- (ecuaţia I.78), dar această relaţie nu este suficientă pentru determinarea potenţialelor chimice μ_+ şi μ_- luate separat.

Potenţialul chimic al unui ion poate fi exprimat conform relaţiilor (I.61) şi (I.66) sub forma:

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln \gamma_+ m_+$$

şi (I.80)

$$\mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln \gamma_- m_-$$

Rezultă pentru μ_2, din ecuaţia (I.78), expresia:

$$\mu_2 = \nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ + RT \ln \gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-} \cdot m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-} \qquad (I.81)$$

Se notează numărul total de ioni formaţi prin disociere cu $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Se defineşte "coeficientul mediu de activitate" prin relaţia:

$$\gamma_\pm = \left(\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-}\right)^{\frac{1}{\nu}} \qquad (I.82)$$

iar dacă se substituie coeficienţii de activitate prin expresiile

lor din relaţia (I.66), în care se consideră mărimile respective, corespunzătoare ionilor, rezultă:

$$\gamma_{\pm} = \left(\frac{a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}}{m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-}} \right)^{\frac{1}{\nu}} \qquad (I.83)$$

de unde putem defini, în mod analog, molalitatea medie ionică prin:

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-})^{1/\nu} \qquad (I.84)$$

precum şi "activitatea medie" a ionilor prin:

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{1/\nu} \qquad (I.85)$$

Din relaţiile (I.81), (I.82) şi (I.84) rezultă:

$$\mu_2 = \nu_+ \mu_+^o + \nu_- \mu_-^o + \nu RT \ln \gamma_{\pm} m_{\pm} \qquad (I.86)$$

în care:

$$\gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} = a_{\pm}$$

Dacă disocierea electrolitului este totală (ca în cazul electroliţilor tari), atunci:

$$m_+ = \nu_+ m$$

şi (I.87)

$$m_- = \nu_- m$$

de unde rezultă, pentru molalitatea medie, prin substituţie în relaţia: (I.84):

$$m_{\pm} = \left(\nu_+^{\nu_+} \cdot m^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-} \cdot m^{\nu_-} \right)^{1/\nu} = m \left(\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-} \right)^{1/\nu} \qquad (I.88)$$

iar pentru activitatea medie, $a_{\pm}$, expresia:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m \left(\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-} \right)^{1/\nu} \qquad (I.89)$$

relaţie utilă pentru calculul molalităţilor medii ionice şi a activităţii medii; de exemplu, pentru $Al_2(SO_4)_3$ vom avea:

$$m_{\pm} = m(2^2 \times 3^3)^{1/5} \quad ; \quad a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m(2^2 \times 3^3)^{1/5}$$

I.8.- Variaţia gradului de disociere cu concentraţia

Disocierea electrolitică poate fi exprimată printr-o ecuaţie generală de forma:

$$M_{\nu_+} A_{\nu_-} \rightleftharpoons \nu_+ M^+ + \nu_- A^- \qquad (I.90)$$

în care: M = metal; A = radical; M^+ = cation; A^- = anion; ν_+, ν_- = număr de cationi, respectiv de anioni formaţi prin disocierea unei molecule de electroli.

Conform legii acţiunii maselor se poate scrie :

$$K_d = \frac{C_{M^+}^{\nu_+} \cdot C_{A^-}^{\nu_+}}{C_n} \qquad (I.91)$$

în care: C_{M^+} ; C_{A^-} = concentraţiile molare ale ionilor; C_n= concentraţia molară a moleculelor nedisociate ale electrolitului: K_d = constantă de disociere.

Considerînd că soluţia ionică conţine n_2 moli de substanţă dizolvată, din care n moli rămîn nedisociaţi iar n' moli disociază, rezultă:

$$n_2 = n + n'$$

Concentraţia totală a soluţiei poate fi exprimată sub forma:

$$C_t = \frac{n + n'}{V} = C_n + \frac{n'}{V} \qquad (I.92)$$

(V = volumul soluţiei).

Concentraţiile ionice pot fi exprimate sub forma:

$$C_{M^+} = \frac{n' \cdot \nu_+}{V}, \text{ respectiv } C_{A^-} = \frac{n' \cdot \nu_-}{V} \qquad (I.93)$$

de unde rezultă:

$$n' = \frac{C_{M^+} V}{\nu_+} = \frac{C_{A^-} V}{\nu_-} \qquad (I.94)$$

$$\text{şi } C_{A^-} = C_{M^+} \cdot \frac{\nu_-}{\nu_+}$$

Substituind valoarea lui n' în ecuaţia (I.92) se obţine:

$$C_t = C_n + \frac{C_{M^+}}{\nu_+} \text{ , sau } C_n = C_t - \frac{C_{M^+}}{\nu_+} \qquad \text{(I.95)}$$

Constanta de disociere, K_d, poate fi exprimată sub forma:

$$K_d = \frac{C_{M^+}^{\nu_+} \cdot (C_{M^+} \frac{\nu_-}{\nu_+})^{\nu_-}}{C_t - \frac{C_{M^+}}{\nu_+}} \qquad \text{)I.96}$$

iar după coordonarea termenilor:

$$\left(\frac{\nu_-}{\nu_+}\right)^{\nu_-} \cdot C_{M^+}^{(\nu_+ + \nu_-)} + \frac{1}{\nu_+} K_d C_{M^+} - K_d C_t = 0 \qquad \text{(I.97)}$$

In cazul unui electrolit care disociază numai în doi ioni, vom avea: $\nu_+ = \nu_- = 1$ şi $\nu_+ + \nu_- = 2$, de unde rezultă pentru ecuaţia (I.97) forma:

$$C_{M^+}^2 + K_d C_{M^+} - K_d C_t = 0 \qquad \text{(I.98)}$$

pentru care:

$$C_{M^+} = -\frac{K_d}{2} \pm \sqrt{\frac{\nu_d^2}{4} + K_d C_t}$$

Rădăcina acestei ecuaţii trebuie să fie pozitivă, de unde rezultă:

$$C_{M^+} = -\frac{K_d}{2} + \sqrt{\frac{K_d^2}{4} + K_d \cdot C_t} \qquad \text{(I.99)}$$

Variaţia concentraţiei ionice în funcţie de concentraţia totală a soluţiei va fi exprimată prin:

$$\frac{d\, C_{M^+}}{d\, C_t} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4\, C_t}{K_d}}} < 1 \qquad \text{(I.100)}$$

din care se constată că o creştere a concentraţiei totale C_t cu o anumită valoare atrage o mărire a concentraţiei cationului, C_{M^+} (implicit a anionului) dar cu o valoare mai mică decît creşterea concentraţiei totale. Dacă se măreşte numărul de moli în soluţie de un număr de ori se măreşte şi numărul de ion-gram (de ambele tipuri), dar de un număr de ori mai mic. Aceasta arată că o creştere a concentraţiei soluţiei atrage după sine o micşorare a gradului de disociere. Conform relaţiei care exprimă gradul de disociere, $\alpha = \frac{m'}{m}$, numărul de moli care se disociază fiind proporţional cu $\frac{1}{\nu_+} C_{M^+}$ iar numărul de moli de solvit nedisociaţi cu C_t, rezultă:

$$\alpha = \frac{\frac{1}{\nu_+} C_{M^+}}{C_t} \qquad (I.101)$$

Creşterea concentraţiei totale de p ori atrage după sine o creştere a concentraţiei ionice de S ori, astfel încît:

$$\alpha = \frac{S \frac{1}{\nu_+} C_{M^+}}{p\, C_t} \qquad (I.102)$$

Dar, cum $S < p$, rezultă că $S/p < 1$ deci α se micşorează dacă concentraţia totală a soluţiei creşte.

Din relaţia (I.100), valabilă pentru un electrolit care disociază în doi ioni, se observă că atunci cînd C_t tinde către zero şi C_{M^+} tinde către C_t ($C_t \longrightarrow 0$; $C_{M^+} \longrightarrow C_t$).

In soluţii foarte diluate, gradul de disociere α tinde către unitate ($C_{M^+} \approx C_t$), ceea ce rezultă şi din tabelul I.3.

Reprezentînd grafic datele numerice din tabelul I.3, într-o diagramă cu coordonatele α şi 1/C (gradul de disociere în

funcţie de diluţie), rezultă curba din figura I.3.

Tabelul I.3:

Variaţia gradului de disociere în funcţie de concentraţie (pentru $K_d=2$)

$C_t\ (mol\,l^{-1})$	$\left(\frac{K_d^2}{4} + K_d C_t\right)^{1/2}$	$C_{M^+}\ (mol\,l^{-1})$	$\alpha = \frac{C_{M^+}}{C_t}$
1,000	1,730	0,730	0,73
0,100	1,090	0,090	0,90
0,010	~1,010	~0,010	~1,00
0,001	~1,001	~0,001	~1,00

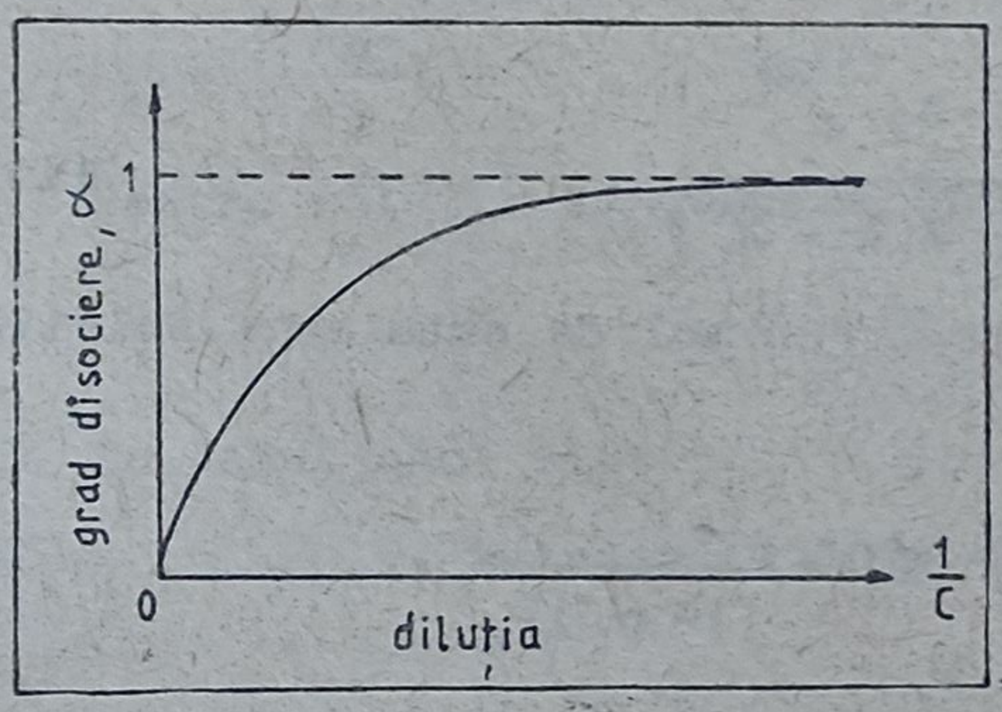


Fig.I.3: Variaţia gradului de disociere (α) cu diluţia soluţiei (1/C).

I.9.- Legea diluţiei

Considerînd un electrolit binar care disociază după ecuaţia generală:

$$M_{\nu_+} A_{\nu_-} \rightleftharpoons \nu_+ M^+ + \nu_- A^-$$

prin solvirea a n_2 moli de substanţă în volumul V, gradul de disociere fiind α, solvitul va disocia în ioni un număr de $\alpha\, n_2$ moli şi vor rămîne nedisociaţi $n_2(1-\alpha)$ moli. Din cantitatea disociată rezultă $n_2 \cdot \nu_+ \cdot \alpha$ cationi şi $n_2 \cdot \nu_- \cdot \alpha$ anioni, ale căror concentraţii pot fi exprimate astfel:

$$C_{M^+} = \frac{n_2 \cdot \nu_+ \cdot \alpha}{V} \quad \text{şi respectiv} \quad C_{A^-} = \frac{n_2 \cdot \nu_- \cdot \alpha}{V} \qquad (I.103)$$

partea nedisociată a electrolitului va avea concentraţia:

$$\varpi_n = \frac{n_2(1-\alpha)}{V} \qquad (I.104)$$

Substituind valorile concentraţiilor ionilor şi moleculelor nedisociate în expresia constantei de disociere va rezulta:

$$K_d = \frac{n_2^{\nu_+} \cdot \nu_+^{\nu_+} \cdot \alpha^{\nu_+} \cdot n_2^{\nu_-} \cdot \nu_-^{\nu_-} \cdot \alpha^{\nu_-} \cdot V}{n_2 \cdot V^2 \cdot (1-\alpha)} \qquad (I.105)$$

Pentru un electrolit binar $\nu_+ = \nu_- = 1$, iar $\nu_+ + \nu_- = 2$; deci, din relaţia (I.105) se obţine:

$$K_d = \frac{n_2 \alpha^2}{V(1-\alpha)} \qquad (I.106)$$

Dar, $\frac{n_2}{V} = C$ şi pentru $n_2 = 1$ (un mol de substanţă solvită), K_d devine:

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha}, \quad \text{sau} \quad K_d = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V_o} \qquad (I.107)$$

Din ecuaţia (I.107) rezultă că la creşterea lui V_o, adică la diluarea soluţiei, va avea loc o creştere a gradului de disociere, α, astfel încît la temperatura dată valoarea constantei K_d să rămînă constantă.

Relaţia (I.107) este cunoscută sub denumirea de "legea diluţiei" a lui Ostwald şi, sub această formă, "legea diluţiei" presupune o aproximare deoarece utilizarea concentraţiei este admisă numai pentru soluţii diluate. In cazul soluţiilor mai concentrate, valoarea constantei de disociere va depinde nu numai de natura electrolitului, de temperatură şi presiune, dar şi de

de concentraţia soluţiei.

Pentru a extinde domeniul de aplicabilitate a relaţiei (I.107), în locul concentraţiei trebuie folosită activitatea. Astfel, în cazul unui electrolit care disociază în ν ioni, legea diluţiei devine:

$$K_d = \frac{(\alpha C)^{\nu}_{\nu_+ \nu_-}}{(1-\alpha)C} = \frac{C^{\nu}_{\nu} \alpha^{\nu_+ \nu_-}}{(1-\alpha)C} = \frac{\alpha^{\nu} C^{\nu-1}}{1-\alpha}{}^{\nu_+ \nu_-} \qquad (I.108)$$

In cazul electroliţilor, la care α este foarte mic, termenul $(1 - \alpha)$ poate fi considerat egal cu unitatea, deci relaţia (I.107) devine:

$$K_d = \alpha^2 \cdot C \qquad (I.109)$$

de unde:
$$\alpha = \left(\frac{K_d}{C}\right)^{1/2}, \quad \text{sau} \quad \alpha = (K_d \cdot V)^{1/2} \qquad (I.110)$$

Pentru soluţii cu concentraţie normală unitară:

$$\alpha = (K_d)^{1/2} \qquad (I.111)$$

In cazul unui electrolit disociat în proporţie de 50%, deci cu $\alpha = 0,5$, relaţia (I.107) devine:

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha} = \frac{(0,5)^2 \cdot C}{1-0,5} = 0,5C$$

In acest caz, constanta de disociere, K_d, este numeric egală cu jumătate din concentraţia normală a electrolitului.

In mod analog se poate calcula constanta de disociere pentru un electrolit ternar, care disociază conform ecuaţiei:

$$M_2A \rightleftharpoons 2M^+ + A^{2-}$$

Dacă concentraţia electrolitului este C, atunci:

$C_{M^+} = 2C \cdot \alpha$; $C_{A^-} = C \cdot \alpha$, iar $C_{M_2A} = (1-\alpha)C$, de unde rezultă pentru K_d valoarea:

$$K_d = \frac{(2C\cdot\alpha)^2 \cdot C\cdot\alpha}{(1-\alpha)C} = \frac{4C^2\alpha^3}{1-\alpha} \qquad (I.112)$$

Ecuaţiile (I.107) reprezintă forme ale "legii diluţiei" a lui a lui Ostwald.

Verificarea experimentală arată că valorile constantei de disociere variază puţin cu concentraţia pentru electroliţii slabi pe un domeniu larg de concentraţii. Legea nu se verifică pentru electroliţii tari decît într-un domeniu restrîns de concentraţii şi numai la diluţii mari. In tabelul I.4 sînt indicate valorile constantei de disociere pentru cîteva concentraţii ale unor electroliţi tari şi slabi.

Tabelul I.4:

Constantele de disociere ale unor electroliţi tari şi slabi, la diferite concentraţii

Conc.soluţ. ($mol.l^{-1}$)	$CH_3.COOH$ (25°C)	$CuSO_4$ (25°C)	KCl (25°C)	KOH (25°C)
0,0001	$1,711.10^{-5}$	-	-	-
0,0005	-	$4,61.10^{-3}$	$3,56.10^{-2}$	-
0,0010	$1,769.10^{-5}$	$5,44.10^{-3}$	$4,95.10^{-2}$	$5,0.10^{-2}$
0,0020	-	-	-	-
0,0050	$1,808.10^{-5}$	$8,39.10^{-3}$	$1,09.10^{-1}$	-
0,0100	$1,794.10^{-5}$	$1,02.10^{-2}$	$1,55.10^{-1}$	$2,0.10^{-1}$
0,0200	$1,808.10^{-5}$	$1,27.10^{-2}$	$2,22.10^{-1}$	-
0,0300	-	-	-	-
0,0500	$1,809.10^{-5}$	$1,75.10^{-2}$	$3,60.10^{-1}$	-
0,1000	$1,795.10^{-5}$	$2,31.10^{-2}$	$5,31.10^{-1}$	$7,4.10^{-1}$

Din aceste date rezultă că legea lui Ostwald este o lege limită care se aplică la soluţii diluate pentru electroliţi slabi şi numai la soluţii foarte diluate ale electroliţilor tari. Abaterile acestora din urmă de la legea diluţiei se datorează faptu-

lui că gradul de disociere pentru acești electroliți este sensibil egal cu unitatea, chiar și pentru concentrații mari iar faptul că acești electroliți se comportă ca și cum ar fi parțial disociați se datorează interacțiunilor ionice de care nu s-a ținut seama la stabilirea expresiei "legii diluției".

I.10.- Echilibre ionice în soluții apoase de acizi și baze

Acizii și bazele se pot defini în mod satisfăcător-pentru acest capitol-ca fiind substanțe capabile să elibereze,în soluții apoase, ioni de hidrogen, respectiv ioni hidroxil.

Acizi și baze tipice sînt, de exemplu, acidul clorhidric, acidul sulfuric, acidul acetic, etc., și respectiv hidroxizii de sodiu, de potasiu, de amoniu, etc.

Acizii se comportă ca electroliți dacă sînt solviți într-un solvent potrivit, în care are loc disocierea în ioni.In soluții diluate acidul clorhidric este total disociat, conform schemei:

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

Un echivalent-gram de acid clorhidric produce un echivalent-gram de ioni de hidrogen și un echivalent-gram de ioni de clor.

Dacă acidul are concentrația 0,01 N, atunci soluția conține 0,365 g HCl la litrul de soluție, iar concentrația ionilor de hidrogen va fi 0,01 ion-gram H^+ la litru, respectiv 0,355 ion-gram Cl^- la litru. Acidul clorhidric este un acid tare; în soluții diluate este complet disociat.

Acidul acetic, în soluții diluate, verifică legea dilu-

ţiei şi se comportă ca un acid slab disociat.

Pentru electroliţii slabi, gradul de disociere poate fi determinat, cu o precizie satisfăcătoare, pe baza măsurători-lor de conductibilitate. Astfel, pentru acidul acetic echilibrul ionic poate fi exprimat prin relaţia:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

In soluţie 0,01 N, în care $\alpha = 0,041$, concentraţia fiecărei specii de ioni este: 0,01 x 0,041 = 0,00041 N, iar concentraţia părţii nedisociate de acid acetic este (0,01 - 0,00041)N = 0,00959 N.

Echilibrul ionic poate fi caracterizat printr-o constantă de echilibru, care se obţine aplicînd legea acţiunii maselor:

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{Ac^-}}{a_{HAc}} \qquad (I.113)$$

în care a_{H^+}, a_{Ac^-}, a_{HAc} sînt activităţile ionilor de hidrogen, de acetat, respectiv a acidului acetic nedisociat; K_a este constanta termodinamică a disocierii acidului acetic. In cazul acestui acid se poate considera "concentraţia" în locul "activităţii" fără a face o aproximare prea mare; astfel, expresia (I.113) devine:

$$k_a = \frac{[H^+] \cdot [Ac^-]}{[HAc]} \approx K_a \qquad (I.114)$$

în care K_a este constanta termodinamică de disociere electrolitică, iar k_a este o mărime care depinde de concentraţiile participanţilor la procesul de disociere. Deoarece variaţia cu concentraţia a mărimii k_a este destul de mică, pentru electroliţii slabi (cum ar fi de exemplu CH_3COOH), se poate considera că $k_a \approx K_a$

In cazul soluţiei de acid acetic 0,01 N avem:

$[H^+] = [Ac^-]$, iar $[HAc] = 0{,}01\ N - [H^+]$, astfel încît ecuaţia (I.114) devine:

$$[H^+]^2 + K_a [H^+] - K_a \cdot 0{,}01 = 0 \qquad (I.115)$$

Pentru acidul acetic, la 25°, valoarea constantei de disociere K_a este egală cu $1{,}75.10^{-5}$, de unde rezultă, pentru concentraţia ionilor de H^+ (prin rezolvarea ecuaţiei de gradul 2, (I.115)) valoarea: $[H^+] = 0{,}00041\ N$. Rezultatul obţinut concordă cu cel obţinut cu ajutorul gradului de disociere. O expresie mai simplă rezultă în cazul în care gradul de disociere este mai mic, de exemplu cînd $\alpha < 0{,}05$, cînd concentraţia acidului nedisociat poate fi considerată egală cu concentraţia acidului; deci, dacă $[HAc] = 0{,}01\ N$, din ecuaţia (I.114) rezultă:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \times 0{,}01} \qquad (I.116)$$

sau, sub o formă generală, pentru acizii foarte puţin disociaţi

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C} \qquad (I.117)$$

în care C este concentraţia analitică a acidului a cărui constantă de disociere este K_a.

Acelaşi raţionament poate fi aplicat şi în cazul bazelor.

Baze ca NaOH şi KOH sînt electroliţi tari, total disociaţi, astfel că în soluţii, de exemplu 0,01 N, vor manifesta concentraţii ionice egale cu 0,01 N. In cazul hidroxidului de amoniu, care este un electrolit slab, deci a cărui disociere este incompletă, ecuaţiei de echilibru:

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

i se poate aplica legea acţiunii maselor, din care rezultă:

$$K_b = \frac{a_{NH_4^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{NH_4OH}} \qquad (I.118)$$

în care K_b - constanta de disociere adevărată.

In soluţii diluate, valoarea K_b este practic egală cu constanta de disociere k_b, a cărei valoare depinde de concentraţie, încît printr-o aproximare admisibilă se poate considera că $K_b \approx k_b$, deci, repetînd raţionamentul precedent (la disocierea acizilor), se pot înlocui activităţile prin concentraţii.

Valoarea constantei K_b pentru NH_4OH, la 25°, este: $1,774.10^{-5}$, deci foarte apropiată de cea a acidului acetic. Considerînd o soluţie de hidroxid de amoniu 0,01 N, concentraţia ionilor OH^- va fi 0,00041 N, iar gradul de disociere $\alpha = 0,041$. Prin analogie cu cazul predent, vom obţine ecuaţia:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C} \qquad (I.119)$$

în care C este concentraţia analitică a bazei iar K_b este constanta de disociere a acesteia.

Si acidul acetic şi hidroxidul de amoniu sînt consideraţi electroliţi slabi pe temeiul valorii mici a constantei de disociere (ordinul de mărime 10^{-5}), corespunzătoare unui grad de disociere de cca 0,04, în soluţii de concentraţie analitică 0,01 N. Datorită concentraţiilor mici ale ionilor, soluţiile de acid acetic şi respectiv de hidroxid de amoniu, au o conductibilitate electrică foarte mică.

Acizii şi bazele tari au constante de disociere mai mari ceea ce denotă un grad de disociere mai avansat (disociere practic totală).

Unii acizi, cum sînt cei polibazici, prezintă o disociere

în trepte.

Astfel, acidul sulfuric poate disocia în două trepte:

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^- \qquad (I.120)$$
$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$$

în consecinţă acidul sulfuric va prezenta două constante de disociere:

$$K_{a,1} = a_{H^+} \cdot a_{HSO_4^-} / a_{H_2SO_4} \qquad (I.121)$$

şi

$$K_{a,2} = a_{H^+} \cdot a_{SO_4^{2-}} / a_{HSO_4^-}$$

Valoarea constantei de disociere $K_{a,1}$ este foarte mare indicînd o disociere aproape totală a acidului în prima treaptă. A doua treaptă de disociere este incompletă, consţanta $K_{a,2}$ avînd, la 25°, valoarea $1,04.10^{-2}$.

Acidul fosforic prezintă trei trepte de disociere, ale căror constante diferă mult una de cealaltă: una este predominantă iar celelalte două au valori mult mai mici.

In cazul unui acid bibazic disocierea electrolitică decurge în două trepte, astfel:

$$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^- \qquad (I.122)$$
$$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}$$

iar dacă concentraţia totală a acidului H_2A este C şi gradele de disociere α_1 şi respectiv α_2, concentraţiile ionice vor fi:

$$C_{H_2A} = C(1 - \alpha_1) \; ; \; C_{HA^-} = C\,\alpha_1(1 - \alpha_2); \; C_{A^{2-}} = C\alpha_1\alpha_2 \; ; \qquad (I.123)$$
$$C_{H^+} = C\,\alpha_1 + C\,\alpha_1\,\alpha_2 = C\,\alpha_1(1 + \alpha_2)$$

Constantele de disociere vor fi:

$$K_1 = \frac{C_{H^+} \cdot C_{HA^-}}{C_{H_2A}} = \frac{C\alpha_1^2 (1-\alpha_2^2)}{1-\alpha_1}$$

$$K_2 = \frac{C_{H^+} \cdot C_{A^{2-}}}{C_{HA^-}} = \frac{C\alpha_1\alpha_2 (1+\alpha_2)}{1-\alpha_2} \qquad \text{(I.124)}$$

La calculul constantelor termodinamice de echilibru trebuie să se ţină seama, chiar şi în soluţii diluate de electroliţi slabi, de veloarea coeficientului de activitate. Pentru electroliţii binari, folosind relaţia limită a lui Debye şi Hückel, rezultă:

$$K_a = K_c \gamma_{\pm}^2 \qquad \text{(I.125)}$$

sau, $\ln K_a = \ln K_c - 1{,}02 \cdot \sqrt{\alpha \cdot C}$, ecuaţie care se verifică în practică.

In general, pentru un electrolit acid de tipul H_nA disocierea electrolitică are loc în mai multe trepte, cu constante de disociere diferite:

$$H_nA \rightleftharpoons H^+ + H_{n-1}A^-$$
$$H_{n-1}A^- \rightleftharpoons H^+ + H_{n-2}A^{2-}$$
$$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$$

cu constantele:

$$K_{a,1} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{H_{n-1}A^-}}{a_{H_nA}} \; ; \quad K_{a,2} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{H_{n-2}A^{2-}}}{a_{H_{n-1}A^-}} \text{ ş.a.m.d.} \qquad \text{(I.126)}$$

Constanta de disociere globală va fi: $K_{a,g} = K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot K_{a,3} \cdots K_{a,n}$.

In tabelul I.5 sînt indicate constantele de disociere pentru cîţiva acizi şi cîteva baze, în soluţii apoase, la 25°.

Tabelul I.5:

Constantele de disociere ale unor acizi şi baze, în soluţii apoase la 25°C

Electrolitul	K_i	K
Acidul sulfuric	K_1	$\sim 10^{3}$
	K_2	$= 1{,}04.10^{-2}$
Acidul fosforic	K_1	$= 7{,}11.10^{-3}$
	K_2	$= 6{,}34.10^{-8}$
	K_3	$= 4{,}73.10^{-13}$
Acidul carbonic	K_1	$= 4{,}45.10^{-7}$
	K_2	$= 4{,}69.10^{-11}$
Acidul boric	K	$= 5{,}83.10^{-10}$
Acidul formic	K	$= 1{,}77.10^{-4}$
Acidul acetic	K	$= 1{,}75.10^{-5}$
Acidul oxalic	K	$= 5{,}36.10^{-2}$
Acidul citric	K_1	$= 7{,}45.10^{-4}$
	K_2	$= 1{,}73.10^{-5}$
	K_3	$= 4{,}02.10^{-7}$
Hidroxidul de amoniu	K	$= 1{,}77.10^{-5}$
Hidroxidul de calciu	K_1	$\gg 1$
	K_2	$= 4{,}00.10^{-2}$
Hidroxidul de bariu	K_1	$\gg 1$
	K_2	$= 2{,}00.10^{-1}$

I.10.1.- Echilibrul ionic al apei

In echilibrul ionic al soluţiilor apoase intervine şi apa, care în stare naturală este o soluţie diluată a unui număr însemnat de substanţe dizolvate (săruri, gaze, etc.) şi deci manifestă o conductibilitate apreciabilă. Apa distilată

în condiţii speciale prezintă o conductibilitate electrică foarte scăzută (conductibilitate specifică de ordinul 10^{-5}... ... 10^{-6} $\Omega^{-1}cm^{-1}$), dar această apă distilată nu poate fi considerată "pură" din punct de vedere chimic, deoarece mai conţine, în stare dizolvată, dioxid de carbon, oxizi de azot,ş.a. Pentru anumite scopuri, prin distilări repetate şi luînd unele măsuri speciale de izolare a apei în raport cu atmosfera se poate obţine apă distilată cu o conductibilitate specifică foarte scăzută: 4.10^{-8} $\Omega^{-1}cm^{-1}$, la 18°C.

O astfel de apă distilată introdusă într-o celulă de conductibilitate cu suprafaţa electrozilor egală cu 1 cm^2 şi cu distanţa între electrozi egală cu 1 cm, manifestă o rezistenţă destul de mare, 25.10^6 Ω , deci şi această apă încă conduce curentul electric; la o tensiune de cîţiva volţi ar permite trecerea unui curent de ordinul microamperilor.

Apa purificată pe coloane cu schimbători de ioni schimbă cationii prezenţi în apă cu cantităţi echivalente de ioni de hidrogen, iar anionii prin cantităţi echivalente de ioni oxidril. Dar, conductibilitatea electrică a unei ape obţinută în acest mod dovedeşte că în apă mai rămîn întotdeauna mici cantităţi de ioni liberi de hidrogen şi oxidril.

Slaba conductibilitate a apei în stare pură se datorează ionizării, proces care poate fi redat prin:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad (I.127)$$

sau, pentru rigurozitate:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad (I.128)$$

Aplicînd acestui echilibru legea acţiunii maselor, obţinem:

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = const. \qquad (I.129)$$

Ionizarea apei fiind foarte slabă, practic se consideră că a_{H_2O} este constantă, deci relaţia (I.129) devine:

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = \text{const.}\ a_{H_2O} = K_{H_2O} \qquad (I.130)$$

în care K_{H_2O} se numeşte "produsul ionic al apei" şi este funcţie de temperatură (vezi tabelul I.6).

Tabelul I.6.

Variaţia produsului ionic al apei cu temperatura

Temperatura, $t^{o}(C)$	K_{H_2O}
0,0	$0,120 \cdot 10^{-14}$
10,0	$0,300 \cdot 10^{-14}$
18,0	$0,600 \cdot 10^{-14}$
25,0	$1,008 \cdot 10^{-14}$
50,0	$5,630 \cdot 10^{-14}$
100,0	$6,000 \cdot 10^{-14}$

După cum se vede, K_{H_2O} este, la temperatura camerei, sensibil egal cu 1.10^{-14}, iar la temperatura standard de $25^{o}C$, produsul ionic al apei are valoarea $1,008.10^{-14}$ ($10^{-13,9965}$), pentru calcule nu tocmai exacte putîndu-se folosi valoarea $K_{H_2O} = 1.10^{-14}$.

Activităţile celor doi ioni fiind egale, se poate scrie că:

$$(a_{H^+})^2 = (a_{OH^-})^2 = K_{H_2O} \qquad (I.131)$$

iar pentru apa pură, la 25°, avem:

$$a_{H^+} = a_{OH^-} = \sqrt{K_{H_2O}} = 10^{-7}\ \text{ionogram/litru} \qquad (I.132)$$

deci activităţile celor doi ioni ai apă sînt nu numai egale ci şi foarte mici.

I.10.2.- Definirea stării acide şi a stării bazice

Participarea solventului la ionizarea electroliţilor rezultă din definiţia dată de Brönsted acizilor şi bazelor. După Brönsted, acizii sînt substanţe capabile să pună în libertate ioni de hidrogen (acizii sînt substanţe donoare de ioni de hidrogen), iar bazele sînt substanţe capabile să accepte ioni de hidrogen.

In cazul unei soluţii de acid clorhidric, ionizarea poate fi exprimată sub forma:

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^- \qquad (I.133)$$

După definiţia lui Brönsted, HCl este "acidul" iar H_2O este "baza" (acceptorul de ioni de hidrogen).

In cazul unei soluţii apoase de amoniac reacţia de ionizare are aspectul:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad (I.134)$$

Potrivit aceleiaşi definiţii a lui Brönsted, apa trebuie considerată drept "acid" iar amoniacul "bază".

Comportarea apei ca "acid" sau ca "bază" rezidă în propria ei ionizare, care poate fi exprimată prin ecuaţia:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad (I.135)$$

I.10.3.- Activitatea ionilor de hidrogen;noţiunea de pH

Considerînd o soluţie apoasă de HCl 0,01 N, concentraţia ionilor de hidrogen va fi egală cu 0,01 N sau 1.10^{-2} ion.gram.l^{-1}. Conform relaţiei (I.130) şi aplicînd aproximaţia $a_{H^+} = [H^+] = 1.10^{-2}$ ion.gram.l^{-1}, rezultă că: $a_{OH^-} = [OH^-] = K_{H_2O} / 10^{-2}$ ion-gram.l^{-1} (la 25°), iar pentru o soluţie de NaOH

0,01 N concentraţia ionilor HO^- este egală cu 1.10^{-2} ion.gram.$.l^{-1}$ iar cea a ionilor H^+ egală cu 1.10^{-12} ion.gram.l^{-1}.

In soluţiile acide predomină concentraţia ionilor de hidrogen, dar există şi ioni oxidril, evident în cantitate mai mică. In soluţiile bazice predomină cantitativ ionii oxidril, dar există şi ioni de hidrogen. Pe baza concentraţiilor de hidrogen şi oxidril se poate defini şi o stare intermediară, pentru care concentraţiile celor doi ioni sînt sensibil egale; aceasta este starea "neutră", atribuită în principiu apei pure.

In anul 1909 Sörensen a propus o scară practică cu ajutorul căreia să se definească starea acidă, neutră sau bazică. Astfel, el introduce noţiunea de pH, definită prin:

$$pH = - \lg a_{H_3O^+} \qquad (I.136)$$

de unde:

$$a_{H_3O^+} = 10^{-pH} \qquad (I.137)$$

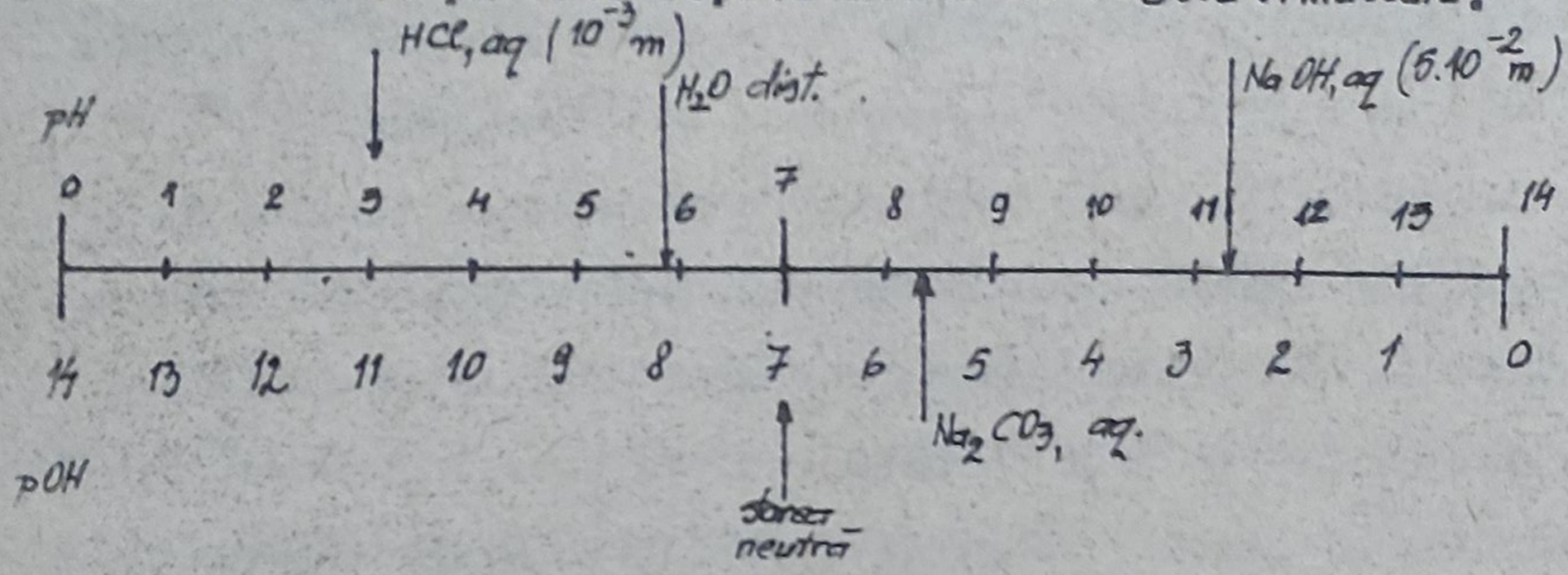
Deci, pH-ul este puterea la care trebuie ridicată baza logaritmilor zecimali pentru a se obţine activitatea ionilor de hidrogen din soluţie. Scara pH-ului fiind logaritmică, creşterea valorii pH corespunde descreşterii concentraţiei ionilor de hidrogen şi invers.

Pentru scopuri practice, la temperatura de 25° s-au adoptat ca limite ale scării de pH valorile 0 şi 14*.

---

* : In soluţii acide sau alcaline foarte concentrate, coeficientul de activitate se abate foarte mult de la valoarea lui unitară; numărul de ioni descreşte foarte mult din cauza asocierii. Ionii de hidrogen, care în soluţiile obişnuite sînt hidrataţi, H_3O^+, în soluţiile acide foarte concentrate apar sub formă de ioni liberi, fapt care se manifestă printr-o valoare a pH-ului mai mică decît indică scara uzuală, sub formă de pH negativ. In soluţii alcaline foarte concentrate, pH-ul are valori mai mari decît 14.

Scara uzuală de pH este reprezentată în figura următoare:



Apa distilată, în contact cu atmosfera, posedă un pH cuprins între 5,00 şi 5,50; apa pură la 25°, prezintă un pH apropiat de 7,00. Soluţiile cu pH-ul egal cu 7,00 se realizează cu ajutorul soluţiilor tampon. Pe figura I.3 este indicată atît scara pH, cît şi scara p OH, deoarece prin analogie se poate defini şi o mărime

$$pOH = -\log a_{OH^-} \qquad (I.138)$$

Exemplu numeric: să se calculeze pH-ul soluţiilor de HCl 0,001 N şi 0,002 N şi al soluţiilor de NaOH 0,002 N şi 0,005 N, la temperatura de 25°, în ipoteza că disocierea substanţelor respective este totală ($\alpha = 1$) iar coeficientul de activitate ionic este sensibil egal cu unitatea ($\gamma \approx 1$), deci $a \approx C$.

Pentru soluţia de HCl 0,001 N = 1×10^{-3} N = 1.10^{-3} mol.l^{-1}, dacă disocierea este totală, vom avea: $[H^+] = 1.10^{-3}$ ion.gram.$l^{-1} = a_{H^+}$, de unde:

$$a_{H^+} = 1.10^{-pH} \quad \text{iar} \quad pH = 3$$

Pentru soluţia de HCl 0,002 N = 2.10^{-3} N = 2.10^{-3} mol.l^{-1} vom avea:

$$[H^+] = 2.10^{-3} \text{ ion.gram.} l^{-1} = a_{H^+}$$

$$pH = - \log a_{H^+} = - \log 2 + 3 = - 0,30103 + 3 = 2,698 \approx 2,70$$

Pentru soluţia de NaOH 0,002 N = 2.10^{-3}N = 2.10^{-3}mol. $.l^{-1}$, vom avea: $\left[OH^-\right] = 2.10^{-3}$ ion.gram.l^{-1}= a_{OH^-}, deci pOH = 2,70.

Rezultă că:

$$a_{H^+} = \frac{K_{H_2O}}{a_{HO^-}} = \frac{1.10^{-14}}{1.10^{-2,7}} = 1.10^{-11,3}$$

sau pH = 11,3

Pentru soluţia de NaOH 0,005 N = 5.10^{-3}N = 5.10^{-3}mol. $.l^{-1}$, vom avea: $\left[HO^-\right] = 5.10^{-3}$ion.gram.$l^{-1}$ şi respectiv

$pOH = - \log \left[OH^-\right] = - \log 5+3 = 2,30103 \approx 2,30;$

$$a_{H^+} = \frac{K_{H_2O}}{a_{HO^-}} = \frac{1.10^{-14}}{1.10^{-2,3}} = 1.10^{-11,7} \quad ; \quad pH = 11,7$$

Pentru acizii sau bazele slabe gradul de disociere diferă mult de unitate. Astfel, pentru acidul acetic 0,01 N, al cărui grad de disociere, la 25°C, este $\alpha = 0,041$, valoarea pH-ului se poate calcula astfel:

$\left[H^+\right] = (0,01 \times 0,041) = 4,1.10^{-4} = 10^{\log 4,1.10^{-4}} = 10^{0,612}.$ $. 10^{-4} = 10^{-3,387}$ion.gram.l^{-1}, de unde: pH=3,387.

O soluţie de NH_4OH 0,01 N, a cărui grad de disociere este la 25°, egal cu cel al acidului acetic ($\alpha = 0,041$) va avea pH-ul:

$\left[HO^-\right] = (0,01 \times 0,041) = 4,1.10^{-4}$;

$\left[OH^-\right] = 10^{-3,387}$ion-gram $.l^{-1}$, deci:

$$a_{H^+} = \frac{K_{H_2O}}{a_{OH^-}} = \frac{1.10^{-14}}{1.10^{-3,387}} = 1.10^{-10,61}$$

deci: pH = 10,61

I.11.- Metoda Debye-Hückel pentru calcularea teoretică a coeficientului de activitate

In numeroase relaţii din electrochimie intervine ca mărime importantă activitatea ionică. Această mărime nu este însă accesibilă măsurării directe, din cauza structurii complexe a soluţiilor ionice şi a interacţiunilor dintre ioni. In felul acesta, aplicarea în practică a relaţiilor care implică activitatea ionică obligă la anumite aproximări, ceea ce restrînge domeniul de activitate şi valabilitate a ecuaţiilor respective.

S.R.Milner a rezolvat parţial această problemă printr-o teorie bazată pe interacţiunile ionice, iar Debye şi Hückel au dezvoltat această teorie şi au imaginat un model al structurii soluţiei ionice, pe baza căruia au elaborat o teorie a interacţiunii ion-ion şi au formulat expresii pentru calcularea activităţii unui ion singular în funcţie de concentraţia(sau tăria) ionică a soluţiei. Modelul propus de Debye şi Hückel admite formarea în jurul unui ion a unei "atmosfere ionice" în care densitatea sarcinilor de semn opus este mai mare decît a sarcinilor de acelaşi semn cu ionul considerat "central". Astfel, la distanţa r de ionul central, se consideră un element de volum, dV, în jurul unui punct P.(fig.I.4). In acest element de volum dV se vor găsi mai mulţi ioni negativi decît ioni pozitivi din cauza acţiunii de atracţie electrostatică exercitată de ionul central şi de respingere electrostatică a ionilor de acelaşi semn. Acestui mod de aranjare a ionilor i se opune agitaţia termică astfel încît "atmosfera ionică" din jurul unui ion "central" trebuie considerată ca o stare dinamică, iar repartizarea ionilor în elementul de volum dV

ca fiind de natură statică. Conform principiului lui Boltzmann distribuţia ionică este funcţie de raportul dintre energia electrică şi cea termică care acţionează asupra particulelor soluţiei ionice încît în volumul dV se vor găsi:

$$dn_+ = n_+ \exp\left(-\frac{z_+ e \psi}{kT}\right) dV \qquad \text{ioni pozitivi} \qquad (I.139)$$

şi:

$$dn_- = n_- \exp\left(\frac{z_- e \psi}{kT}\right) dV \qquad \text{ioni negativi} \qquad (I.140)$$

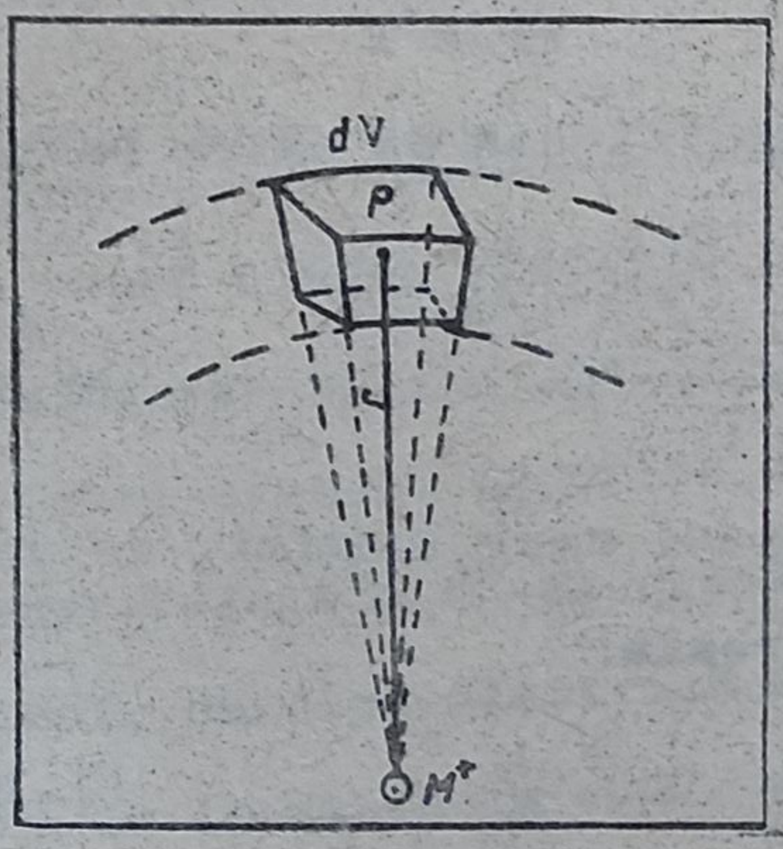


Fig. I.4: Distribuţia de sarcină în jurul unui ion central.

In aceste relaţii $n_+ = \frac{N_+}{V}$, iar $n_- = \frac{N_-}{V}$, N_+ şi N_- reprezentînd numărul de ioni (de semnul respectiv) pe mol; k este constanta lui Boltzmann. Este evident că dn_+ / dV şi dn_- / dV devin n_+ şi n_- dacă T tinde la infinit.

Dacă $n_+ = n_- = n$, sarcina totală pe unitatea de volum, pentru un punct din soluţie al cărui potenţial este ψ ,va fi:

$$\rho = \frac{e(z_+ dn_+ - z_- dn_-)}{dV} = ne\left[\exp\left(-\frac{e\psi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{e\psi}{kT}\right)\right] \qquad (I.141)$$

Dezvoltînd în serie această exponenţială va rezulta:

$$\rho = -2ne\left[\frac{e\psi}{kT} + \frac{1}{3!}\left(\frac{e\psi}{kT}\right)^3 + \frac{1}{5!}\left(\frac{e\psi}{kT}\right)^5 + \ldots\right]$$

şi reţinînd numai primul termen: $\rho = -\frac{2ne^2\psi}{kT}$ (I.142)

Conform ecuaţiei lui Poisson, pentru aimetria sferică pe care o posedă atmosfera ionică din jurul punctului P, rezultă:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\psi}{dr}\right) = -\frac{4\pi}{\epsilon}\rho \qquad \text{(I.143)}$$

în care ϵ = permitivitatea mediului.

Substituind expresia lui ρ din ecuaţia (I.142) în ecuaţia (I.143) se obţine:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\psi}{dr}\right) = -\frac{8\pi n e^2}{\epsilon k T}\psi \qquad \text{(I.144)}$$

Această relaţie a fost simplificată de către Debye şi Hückel prin notaţia:

$$\chi = \left(\frac{8\pi n e^2}{\epsilon k T}\right)^{1/2} \qquad \text{(I.145)}$$

în care χ are dimensiunile inversei unei lungimi, de unde rezultă pentru relaţia (I.144) expresia:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\psi}{dr}\right) = \chi^2 \psi \qquad \text{(I.146)}$$

Prin integrare, relaţia (I.146) conduce la:

$$\psi = A \frac{\exp(-\chi r)}{r} + A' \frac{\exp(\chi r)}{r} \qquad \text{(I.147)}$$

Constanta de integrare A' tinde la zero dacă ψ tinde către zero cînd r creşte iar termenul $\frac{\exp(\chi r)}{r}$ tinde către valori foarte mari. In aceste condiţii:

$$\psi = A \frac{\exp(-\chi r)}{r} \qquad \text{(I.148)}$$

Constanta de integrare A poate fi determinată astfel: sarcina electrică a ionului "central" este egală şi de semn opus cu sarcina "atmosferei ionice" înconjurătoare. Cîmpul ionului "central" începe în imediata vecinătate a acestuia, la

o distanţă egală cu suma razelor r_i a doi ioni de sarcini opuse, care s-ar afla în contact (fig.I.5).

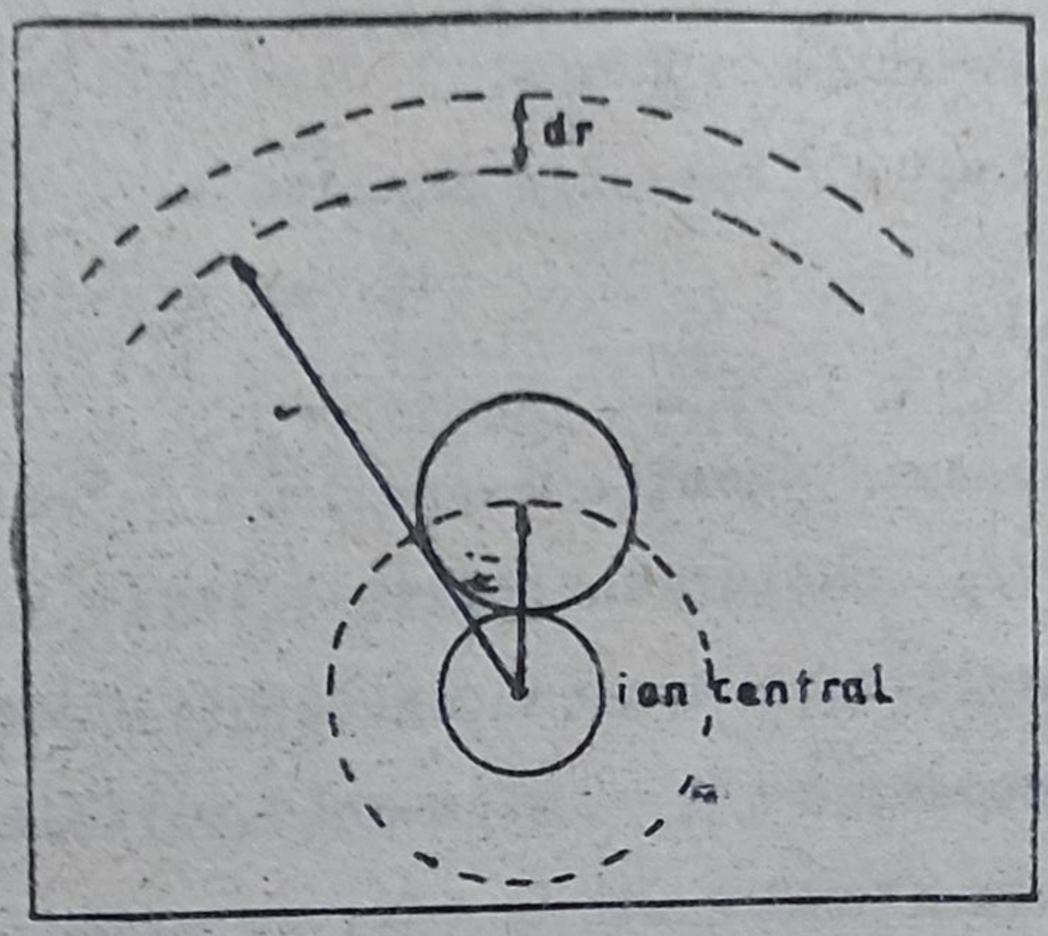


Fig. I.5: Stratul sferic, de grosime dr, la distanţa r de ionul central.

Dacă cîmpul electric posedă o simetrie sferică, densitatea de sarcină în jurul ionului "central", la distanţa r de ion, este aceeaşi în orice direcţie. Intr-o pătură sferică cu suprafaţa $4\pi r^2$ şi grosimea dr, situată în jurul ionului central, sarcina electrică va fi $4\pi r^2 \rho\, dr$, care prin integrare de la distanţa r_i la infinit, conduce la:

$$-e = \int_{r_i}^{\infty} 4\pi r^2 \rho\, dr \qquad (I.149)$$

Dar, din relaţiile (I.143; I.144; I.145) rezultă că:

$$-\frac{4\pi\rho}{\varepsilon} = \chi\psi \quad , \text{ deci pentru sarcina e rezultă:}$$

$$e = \int_{r_i}^{\infty} \varepsilon\chi\psi r^2 dr = \int_{r_i}^{\infty} \varepsilon\chi r A \exp(-\chi r)\, dr \qquad (I.150)$$

iar prin integrare se ajunge la:

$$e = \left[\varepsilon A \exp(-\chi r)(\chi r + 1)\right]_{r_i}^{\infty} = \varepsilon A \exp(-\chi r_i)(\chi r_i + 1) \qquad (I.151)$$

iar pentru A rezultă expresia:

$$A = \frac{e \exp(\chi r_i)}{\varepsilon(1+\chi r_i)} \qquad (I.152)$$

Dacă se substituie expresia lui A în relaţia (I.148) va rezulta:

$$\psi = \frac{e}{\varepsilon r} \cdot \frac{\exp\left[\chi\,(r_i - r)\right]}{(1 + \chi r_i)} \qquad (I.153)$$

Pentru distanţa $r = r_i$:

$$\psi = \frac{e}{\varepsilon r_i} \frac{1}{1+\chi r_i} = \frac{e}{\varepsilon r_i} - \frac{e}{\varepsilon} \frac{\chi}{1+\chi r_i} \qquad (I.154)$$

Primul termen din această ecuaţie reprezintă potenţialul ψ_o la suprafaţa ionului, potenţial datorat sarcinii proprii a ionului şi este independent de concentraţia soluţiei. Termenul al doilea reprezintă partea ψ_i din potenţialul total, care depinde de aranjarea ionilor, deci depinde de aşa numita "atmosferă ionică".

Variaţia entalpiei libere la trecerea unui sistem de la o concentraţie la alta (de la C_1 la C_2) este dată de expresia:

$$\Delta G = 2RT \ln \frac{C_1 \gamma_1}{C_2 \gamma_2} \qquad (I.155)$$

în care γ_1, γ_2 sînt activităţile medii la cele două concentraţii.

Ecuaţia (I.155) se poate împărţi în două părţi:

$$\Delta G = 2RT \ln \frac{C_1}{C_2} + 2RT \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \qquad (I-156)$$

în care primul termen corespunde variaţiei entalpiei libere produsă prin diluarea soluţiei ideale, al doilea termen reprezintă abaterea entalpiei libere în cazul unei soluţii ionice reale. Dacă C_2 este foarte mic încît $\gamma_2 \approx 1$, etunci:

$$\Delta G = 2RT \ln \frac{C_1}{C_2} + 2RT \ln \gamma_1 \qquad (I.157)$$

Abaterea de la idealitate este exprimată prin termenul

$2RT \ln \gamma_1$ a cărui valoare este negativă deoarece $\gamma_1 < 1$ şi poate fi considerată egală cu energia unui mol de electrolit, corespunzătoare formării atmosferei ionice care apare în soluţii , la concentraţii mai mari. Pentru un singur ion, această energie va fi:

$$G_{electric} = \frac{RT}{N} \ln \gamma_1 = kT \ln \gamma_1 \qquad (I.158)$$

Această energie corespunde trecerii ionului din starea în care se găseşte într-o soluţie diluată (starea de soluţie ideală) la starea în care se găseşte într-o soluţie concentrată, în care apare şi atmosfera ionică şi interacţiunile ionice capătă valori importante.

Din relaţia (I.154) s-a constatat că ,potenţialul ψ poate fi considerat ca fiind format din doi termeni, din al doilea depinde de concentraţia soluţiei,

$$\psi_i = -\frac{e}{\varepsilon} \cdot \frac{\chi}{1+\chi r_i} \qquad (I.159)$$

Deoarece χ depinde de rădăcina pătrată din numărul ionilor din unitatea de volum, ψ_i la diluţie infinită va fi nul. Partea din potenţial corespunzătoare ionului însuşi, $\psi_0 = \frac{e}{\varepsilon r_i}$ este aceeaşi şi în soluţie diluată şi în soluţie concentrată.

Partea din entalpia liberă a soluţiei corespunzătoare interacţiunilor electrostatice, poate fi calculată folosind ultimul termen ψ_i şi un proces imaginar, sugerat de Debye .Acesta presupune că ionul este descărcat, în mod reversibil, de atmosfera ionică, într-o soluţie ideală în care $\psi_{i(r=r_i)} = 0$,după care soluţia este concentrată pînă la C_j prin compresie osmotică reversibilă; ionul este încărcat reversibil cu atmosferă

ionică.

Pentru un singur ion de specia j , entalpia liberă care participă la acest proces rezultă din

$$G_{electric} = kT \ln \gamma_1 = \int_0^{e_j} \psi_i \, de_j = -\int_0^{-e_j} \frac{e}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{1+\chi r_i} \, de_j =$$

$$= \frac{e_j^2 \chi}{2\varepsilon(1+\chi r_i)} \qquad (I.160)$$

Acsastă energie corespunde procesului de încărcare a unui ion, prin creşteri succesive ale lui de_j, pînă cînd potenţialul ionului devine ψ_i , adică cel existent în atmosfera ionică. Substituind pe χ cu expresia lui din (I.145) se obţine:

$$-\ln \gamma_1 = \frac{e^2 \sqrt{2\pi n}}{(\varepsilon kT)^{3/2}(1+\chi_g \sqrt{8\pi ne^2/\varepsilon kT})} \qquad (I.161)$$

în care numărul n de ioni pozitivi şi negativi, pe cm^3, fiind egal cu $n = \frac{C}{1000} N = \frac{C}{1000} 6{,}063.10^{23}$ (C = concentraţia ionului în mol/litru), de unde:

$$-\ln \gamma_1 = 1{,}8123.10^6 \frac{\sqrt{C}}{(\varepsilon T)^{3/2}} \cdot \frac{1}{1+50{,}288.10^8 (\varepsilon T)^{-1/2} r_i \sqrt{C}} \qquad (I.162)$$

Pentru un solvent şi o temperatură dată, relaţia (I.162) devine:

$$-\log \gamma_1 = \frac{A\sqrt{C}}{1+Br_i\sqrt{C}} \qquad (I.163)$$

I.11.1.- Extinderea teoriei Debye-Hückel la soluţii conţinînd ioni cu sarcini multiple

Să considerăm un sistem format din mai mulţi ioni, în care n_1 , n_2 ... n este numărul de ioni din fiecare specie, pe unitatea de volum. Sarcina electrică a fiecărei specii va

fi $Z_1 e$, $Z_2 e$ ... $Z_n e$.

Soluţia ionică fiind neutră din punct de vedere electric avem:

$$\sum n_i z_i e = 0 \qquad (I.164)$$

Densitatea ionilor în fiecare specie este dată de ecuaţia lui Boltzmann:

$$n_i \exp\left(-Z_i \frac{e\psi}{kT}\right) \qquad (I.165)$$

Densitatea electrică a soluţiei va fi:

$$\rho = e\sum n_i z_i \exp\left(-\frac{z_i e\psi}{kT}\right) \qquad (I.166)$$

Efectuînd aceleaşi calcule ca şi în cazul precedent, obţinem pentru ρ expresia:

$$\rho = -\varepsilon \sum n_i z_i \frac{e\psi}{kT} \qquad (I.167)$$

In acest caz relaţia (I.143) devine:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\psi}{dr}\right) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon kT} \sum n_i z_i^2 \psi \qquad (I.168)$$

In acest caz mărimea χ devine:

$$\chi = \left(\frac{4\pi e^2}{\varepsilon kT} \sum n_i z_i^2\right)^{1/2} \qquad (I.169)$$

şi deci, din (I.168) se obţine:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\psi}{dr}\right) = \chi^2 \psi \qquad (I.170)$$

Dar, $\psi = A \cdot \frac{\exp(-\chi r)}{r}$, iar valoarea constantei se poate obţine folosind aceleaşi consideraţii ca şi în cazul unui singur ion; astfel:

$$-z_i e = \int_{r_i}^{\infty} 4\pi r^2 \rho \, dr = \int_{r_i}^{\infty} \varepsilon \chi^2 r A \exp(-\chi r)\, dr \qquad (I.171)$$

din care, prin integrare se obţine:

$$z_i e = \varepsilon A \exp(-\chi r_i)(\chi r_i + 1)$$, din care apoi,

$$A = \frac{z_i e}{\varepsilon} \cdot \frac{\exp(\chi\ r_i)}{1 + \chi\ r_i} \qquad (I.172)$$

Substituind această valoare în relaţia (I.148) rezultă pentru ψ :

$$\psi = \frac{z_i e}{\varepsilon r} \cdot \frac{\exp(r_i - r)}{1 + \chi r_i} \qquad (I.173)$$

care, pentru condiţia $r=r_i$, devine:

$$\psi = \frac{z_i e}{\varepsilon r_i} - \frac{z_i e}{\varepsilon} \frac{\chi}{1 + \chi r_i} \qquad (I.174)$$

Potenţialul ψ poate fi considerat ca fiind format din doi termeni:

$$\psi = \psi_0 + \psi_i$$

din care $\psi_0 = \frac{z_i e}{\varepsilon r_i}$ şi $\psi_i = -\frac{z_i e}{\varepsilon} \frac{\chi}{1 + \chi r_i}$; primul este datorat sarcinii ionului şi este independent de concentraţie; al doilea este datorat atmosferei ionice şi, în consecinţă, dependent de concentraţie. Reluînd procedeul imaginat mai înainte, obţinem:

$$G_{electric} = -\frac{z_i^2 e^2}{2\varepsilon} \cdot \frac{\chi}{1 + \chi r_i} \qquad (I.175)$$

şi din ecuaţia (I.169) rezultă:

$$G_{electric} = -\frac{z_i^2 e^2}{2\varepsilon} \left(\frac{4\pi e^2}{\varepsilon kT} \sum n_i z_i^2 \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{1 + \chi r_i} \qquad (I.176)$$

şi din ecuaţia (I.158) se obţine:

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 e^2}{(\varepsilon kT)^{3/2}} \cdot \left(\pi \sum n_i z_i^2 \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{1 + \chi r_i} \qquad (I.177)$$

Concentraţia stoechiometrică, C_i, exprimată în mol/l, corespunzătoare concentraţiei exprimată în ioni/cm^3, este dată de formula: $\frac{C_i}{1000} = \frac{n_i}{N}$ încît suma: $\sum_i n_i z_i^2 = \frac{N}{1000} \sum_i C_i z_i^2$ (I.178)

Lewis şi Randall au definit mărimea electrochimică numită"tărie ionică" , J :

$$J = \frac{1}{2}\sum_i c_i z_i^2 \qquad \text{sau} \qquad J^* = \frac{1}{2}\sum m_i z_i^2 \qquad \text{(I.179)}$$

Din ecuaţiile (I.177, I.178, I.179) rezultă:

$$\ln \gamma = \frac{e^2 z_i^2}{(\varepsilon kT)^{3/2}} \left(\frac{2\pi N J}{1000}\right) \frac{1}{1 + r_i\left(\frac{8\pi N e^2 J}{1000\,\varepsilon kT}\right)} \qquad \text{(I.180)}$$

de aici, ecuaţia Debye-Hückel pentru ioni multivalenţi devine:

$$-\log \gamma_i = \frac{z_i A \sqrt{J}}{1 + B r_i \sqrt{J}} \qquad \text{sau} \qquad \log \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{J} \frac{1}{1 + B r_i \sqrt{J}} \qquad \text{(I.181)}$$

In această relaţie γ_i este cpeficientul de activitate ionică pentru ionul de specia i.

In soluţii foarte diluate, $\chi \approx 10^6$ iar r_i este de ordinul 10^{-8} cm, încît produsul $\chi r_i \approx 10^{-2}$; în comparaţie cu 1, termenul $\chi r_i = B r_i \sqrt{J}$ este mic şi poate fi neglijat încît relaţia (I.181) devine:

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{J} \qquad \text{(I.182)}$$

Prin definiţie, $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$, din care prin logaritmare rezultă:

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{1}{\nu}\left(\log \gamma_+^{\nu_+} + \log \gamma_-^{\nu_-}\right) = \frac{1}{\nu}\left(\nu_+ \log \gamma_+ + \nu_- \log \gamma_-\right) \qquad \text{(I.183)}$$

Pe baza relaţiei (I.182) se poate scrie: $\log \gamma_+ = -A z_+^2 \sqrt{J}$ şi respectiv: $\log \gamma_- = -A z_-^2 \sqrt{J}$

Substituind aceste expresii în relaţia (I.183) rezultă:

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{1}{\nu}\left(\nu_+ A z_+^2 \sqrt{J} + \nu_- A z_-^2 \sqrt{J}\right) = -\frac{1}{\nu} A \sqrt{J}\left(\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2\right) \qquad \text{(I.184)}$$

Ţinînd seama că $\nu_+ z_+ = \nu_- z_-$, relaţia (I.184) se poate scrie:

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{1}{\nu} z_+ z_- A \sqrt{J}\,(\nu_+ + \nu_-) \qquad \text{(I.185)}$$

Dar, $\nu_+ + \nu_- = \nu$, de unde rezultă:

$$\log \gamma_{\pm} = z_+ z_- A \sqrt{J} \qquad \text{sau} \qquad \log \gamma_{\pm} = -A \, |z_+ z_-| \sqrt{J} \tag{I.186}$$

Pentru un electrolit uni-univalent, $Z_+ = 1$; $Z_- = 1$, iar $A = 0{,}51$ (la $25^{\circ}C$), deci,

$$J = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 = C z^2$$

şi astfel, pentru relaţia (I.186) rezultă expresia:

$$\log \gamma_{\pm} = - 0{,}51 \sqrt{C} \tag{I.187}$$

relaţie folosită curent pentru calcularea coeficientului mediu de activitate a unei soluţii de electrolit, de concentraţie dată. Relaţia (I.187) se verifică în practică pentru soluţii ionice pînă la concentraţii de 10^{-3} echivalenţi gram/litru. In soluţii a căror tărie ionică depăşeşte 10^{-3} echigram/l, trebuie să se ţină seama de valoarea razei ionice, r_i, deci termenul λr_i nu mai poate fi neglijat.

Aplicînd acelaşi raţionament ca mai înainte dar pornind de la relaţia (I.181) se obţine:

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{z_+ z_- A \sqrt{J}}{1 + B r_i \sqrt{J}} \qquad \text{sau} \qquad \log \gamma_{\pm} = \frac{|z_+ z_-| A \sqrt{J}}{1 + B r_i \sqrt{J}} \tag{I.188}$$

Din fig.(I.6) se observă că ecuaţia (I.180) se verifică numai la concentraţii foarte mici ($J < 0{,}1$).

La concentraţii mai mari ($J > 0{,}1$) trebuie să se ţină seama şi de valoarea lui r_i deci trebuie folosită ecuaţia (I.188).

Valorile lui $\gamma_{\pm}$ în funcţie de concentraţie trec printr-un minim, după care încep să crească, ca pentru concentraţii mari şi pentru anumiţi electroliţi $\gamma_{\pm}$ să depăşească valoarea 1.

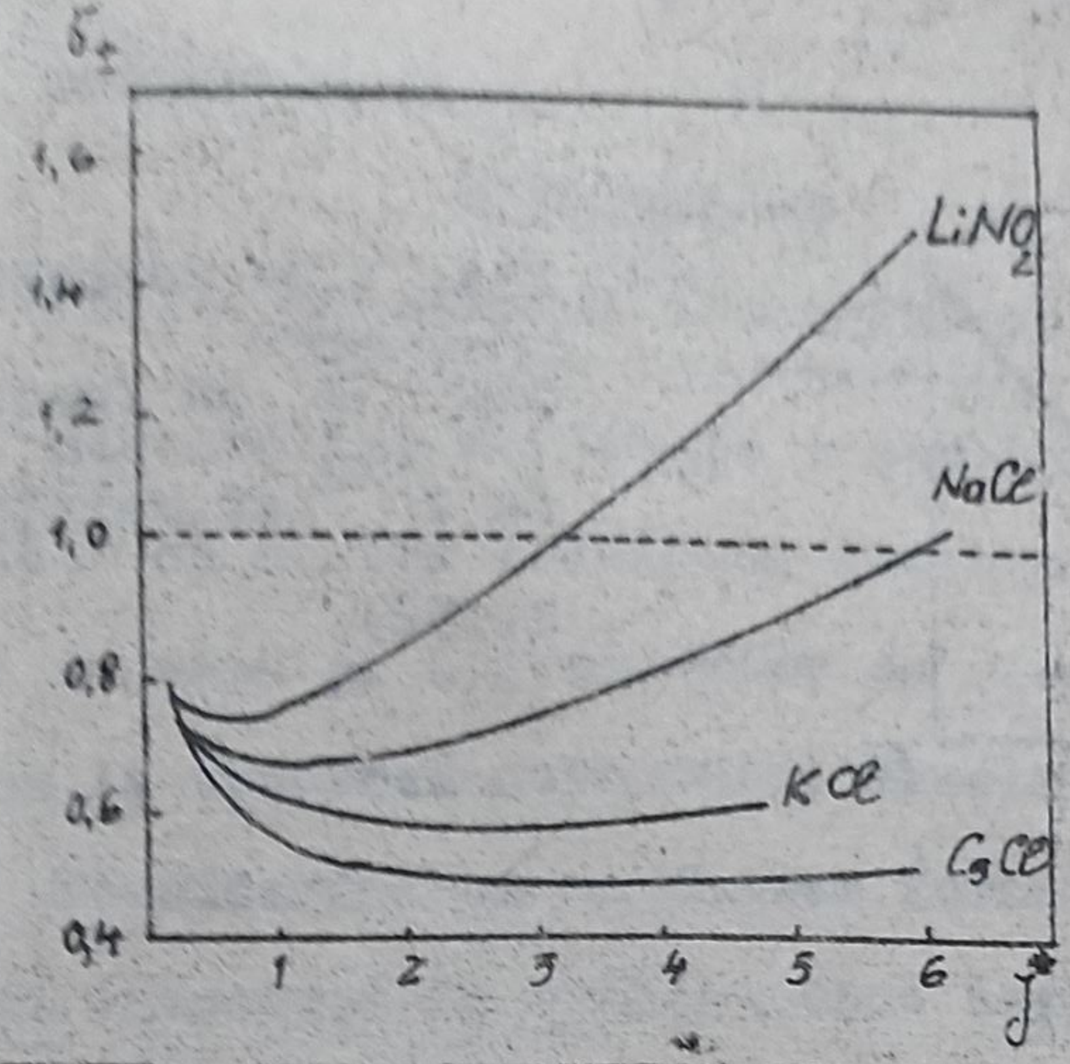


Fig. I.6: Variaţia coeficientului de activitate mediu, $\gamma_\pm$, în funcţie de tăria ionică J^M, pentru o serie de electroliţi.

Pentru concentraţii mai mari, la relaţia Debye-Hückel, (I.163) sau (I.188) trebuie să se adauge un termen de corecţie, deci relaţia (I.188), devine:

$$\log \gamma_\pm = - \frac{|z_+ z_-| A \sqrt{J}}{1 + B r_i \sqrt{J}} + C J \qquad \text{(I.189)}$$

Valorile experimentale ale lui $\gamma_\pm$ pot fi, în majoritatea cazurilor, obţinute destul de corect cu ajutorul relaţiei (I.189) pentru un domeniu de concentraţie ionică destul de larg. Acest lucru apare clar din fig. I.7 în care este reprezentată variaţia coeficientului mediu de activitate al NaCl în soluţii concentrate; curba plină a fost calculată pe baza a trei puncte experimentale, notate cu triunghiuri. Valorile care rezultă pentru constante sînt:

$r_i = 2{,}35 \cdot 10^{-8}$ cm ; C = 0,0445 echiv.gram/l

Celelalte puncte experimentale, notate cu cercuri, se suprapun peste curba calculată.

Linia întreruptă reprezintă legea limită calculată din ecuaţia (I.186), iar linia întreruptă reprezintă valorile

obţinute din ecuaţia I.188.

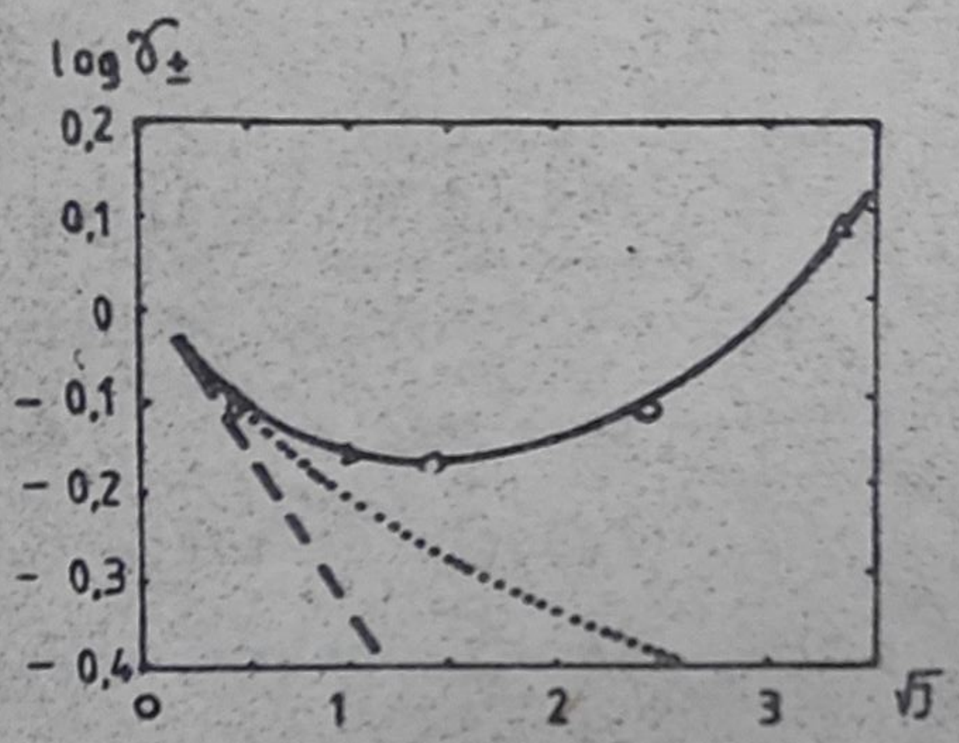


Fig. I.7: Variaţia $\log \gamma_{\pm}$ în funcţie de $J^{1/2}$ (cf. relaţiei I.152).

CAPITOLUL II

ELECTROLIZA

II.1.- Mecanismul electrolizei

Electroliza defineşte ansamblul transformărilor care au loc într-un sistem electrozi-electrolit, ca urmare a transferului de masă şi a proceselor de electrod care se produc în sistem la trecerea curentului electric prin acesta.

Considerînd că un sistem format din doi electrozi metalici introduşi în soluţia unui ionogen este străbătut de un curent electric, conductibilitatea electrică observată va fi de tip electronic în conductorii metalici şi de tip ionic în soluţia de electrolit. La interfaţa metal-soluţie are loc trecerea de la conductibilitatea electronică la cea ionică sau invers, după sensul curentului electric.

La electrozi vor avea loc procese de "reducere" şi respectiv de "oxidare" a speciilor chimice prezente în sistem, definite în sens general prin "cîştig" şi respectiv "pierdere" de electroni (sau prin creşterea şi respectiv descreşterea sarcinei negative a participanţilor la procesele de electrod).

In cazul unui sistem format din doi electrozi de argint imersaţi într-o soluţie apoasă de azotat de argint, la trecerea curentului electric, la interfaţa electrod-soluţie vor avea loc reacţiile:

catod: $Ag^{+} + 1\,e^{-} \longrightarrow Ag^{0}$ (reacţie de reducere) (II.1)

anod: $Ag^{0} \longrightarrow Ag^{+} + 1\,e^{-}$ (reacţie de oxidare)

Uneori este posibil ca unul din electrozi (sau amîndoi) să nu participe la reacţie; astfel, în cazul electrolizei unei soluţii conţinînd ioni Fe^{2+} folosind electrozi de platină sau

cărbune, la anod are loc reacţia: $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + 1\ e^-$ fără ca substanţa electrodului să participe la reacţie, ca în cazurile de mai sus.

Reacţiile care au loc la electrozi, cu transfer de sarcină, sînt numite "reacţii electrochimice".

Fenomenele care au loc în procesul de electroliză pot fi generalizate astfel: la trecerea curentului electric de la un conductor metalic la un conductor ionic are loc concomitent o reacţie electrochimică. In fig. II.1 este reprezentat schematic un electrolizor format dintr-un vas care conţine o soluţie ionică şi doi electrozi[x] metalici imersaţi în această soluţie.

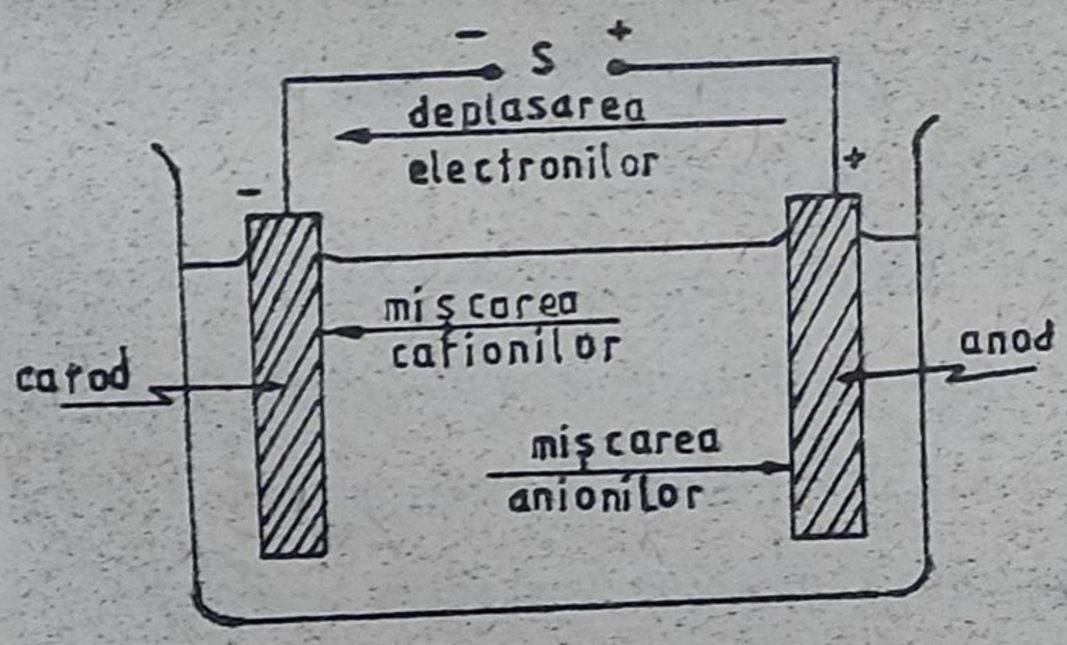


Fig.II.1:

Schema de principiu a unui electrolizor.

Electrodul la care are loc oxidarea anionilor este numit "anod"; electrodul la care sînt reduşi cationii este numit "catod".

---

x : In electrochimie, prin "electrod" se înţelege şi sistemul format dintr-un lanţ electrochimic compus dintr-un conductor metalic şi una sau mai multe soluţii ionice (de exemplu, electrodul de calomel).

Electrolizorul este alimentat de curent electric continuu, de la o sursă exterioară. Pe schema electrolizorului sînt indicate sensurile de deplasare a ionilor şi sensul circulaţiei electronilor (a curentului electric). Considerînd că în electrolizor se găseşte soluţia apoasă a unui ionogen bi-uni-univalent, MA, care disociază în ionii M^+ şi A^-, sub acţiunea cîmpului electric dintre electrozi ionii se vor deplasa spre electrozii cu sarcini electrice opuse. Ionii care ajung la la suprafaţa electrod-soluţie pierd sau cîştigă electroni; astfel:

la catod (-): $M^+ + 1\ e^- \longrightarrow M^\circ$ II.2)

la anod (+): $A^- - 1\ e^- \longrightarrow A^\circ$

Electronii dobîndiţi de electrodul cu funcţie anodică vor circula către polul pozitiv al sursei exterioare iar de aici către electrodul cu funcţie catodică, închizînd circuitul. Descărcarea ionilor pe electrozi şi formarea de atomi (sau molecule) neutri are drept efect micşorarea concentraţiei soluţiei ionice, în special în vecinătatea electrozilor. Această variaţie de concentraţie este cu atît mai mare cu cît intensitatea curentului şi durata electrolizei sînt mai mari. Pe toată durata electrolizei soluţia ionică rămîne neutră din punct de vedere electric.

II.1.1.- Polarizarea electrozilor

După modul în care decurge procesul de electroliză, se pot deosebi două sisteme electrolitice principale. Să considerăm electrolizorul E indicat în fig. (II.2), format schematic astfel:

$$Cu \;/\; CuSO_4 \;/\; Cu$$

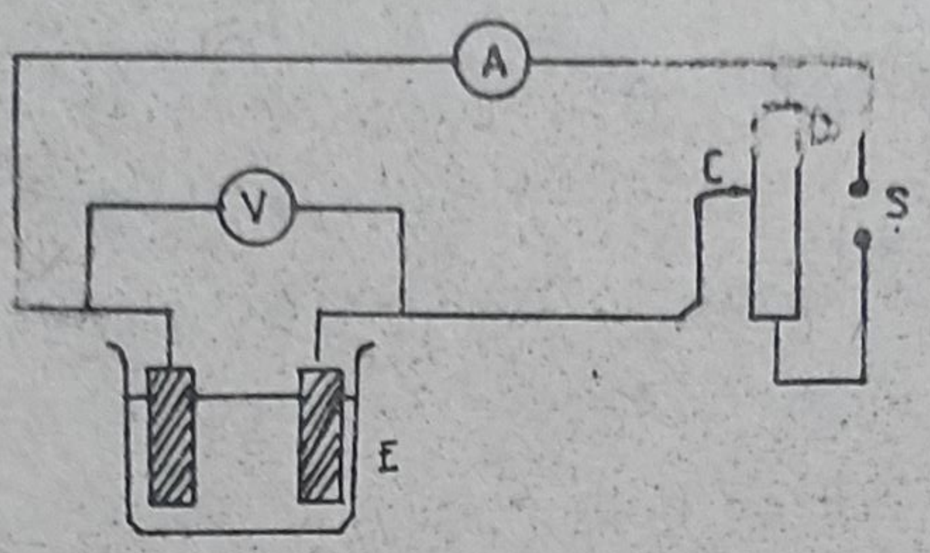


Fig. II.2: Schema completă a unui electrolizor.

Aplicînd la electrozi, cu ajutorul divizorului de tensiune D, potenţiale din ce în ce mai mari şi prezentînd grafic valorile citite pentru tensiunea aplicată, respectiv pentru intensitatea curentului realizată, se obţine un grafic ca cel din fig. II.3.

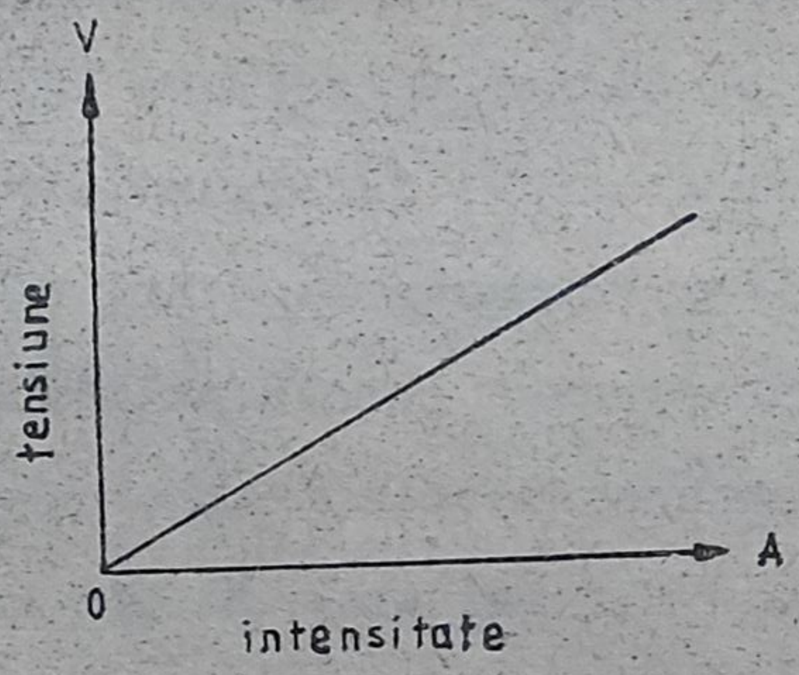


Fig. II.3: Variaţia intensităţii cu tensiunea într-un proces de electroliză fără tensiune de polarizare, E_p.

Deci, electroliza începe practic la tensiuni foarte mici iar intensitatea curentului de electroliză creşte proporţional cu tensiunea aplicată electrozilor. Reacţiile care au loc la cei doi electrozi sînt:

$$\text{anod (+)} : Cu^{0} \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^{-} \qquad \text{(II.3)}$$

$$\text{catod (-)} : Cu^{2+} + 2\,e^{-} \longrightarrow Cu^{0}$$

Sub acţiunea curentului de electroliză are loc un transfer de masă (cupru) de la anod (care se dizolvă) către catod

(care îşi măreşte greutatea). In acest electrolizor-numit cu "anod solubil", legea lui Ohm (U = R.I) se verifică întocmai ca şi pentru conductorii metalici.

Dacă electrolizorul ar fi alcătuit sub forma:

Pt / H_2SO_4 , soluţie / Pt (II.4)

variaţia curentului de electroliză în funcţie de tensiunea aplicată la electrozi ar fi cea redată în fig. II.4.

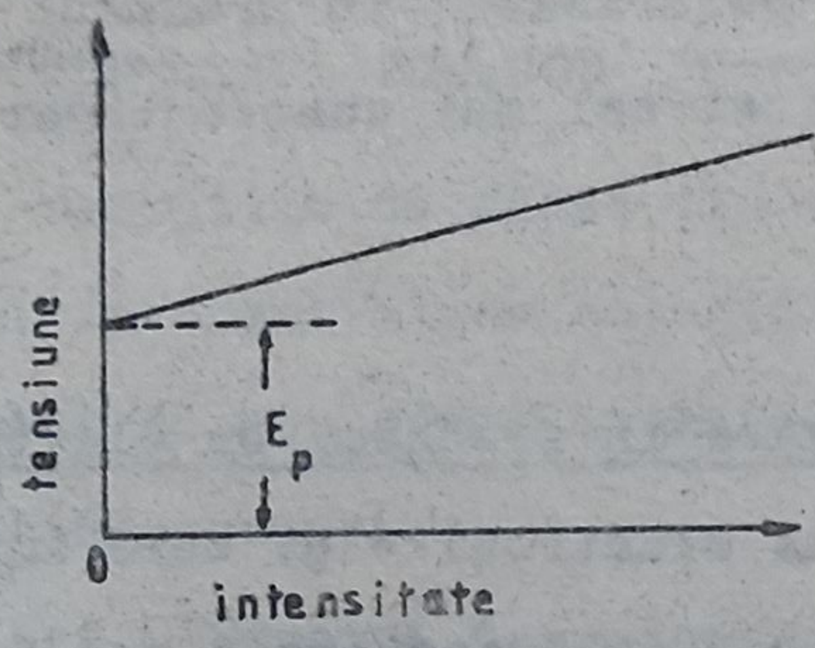


Fig.II.4: Variaţia intensităţii cu tensiunea într-un proces de electroliză cu tensiune de polarizare, E_p.

In acest caz relaţia dintre tensiune şi curentul de electroliză este de forma:

$$E = E_p + R \cdot I \qquad (II.5)$$

şi este determinată de faptul că la electrozi au loc relaţiile:

catod (-): $2H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2\uparrow$

anod (+): $SO_4^{2-} + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 1/2\ O_2\uparrow$ (II.6)

Gazele formate la electrozi se adsorb pe suprafaţa acestora şi formează un element galvanic (pilă cu gaz), a cărei tensiune electromotoare (t.e.m.) proprie este egală cu 1,1V şi care este opusă tensiunii electromotoare aplicată din exterior. Tensiunea electromotoare a pilei cu gaz dispare cu timpul, după întreruperea electrolizei, datorită difuziei gaze-

lor dinspre electrozi către soluţie. Tensiunea elementului galvanic care se formează pe electrozii celulei de electroliză în timpul funcţionării acesteia se numeşte "tensiune contra electromotoare"(t.c.e.m.) sau "tensiune de polarizare" şi apare în numeroase sisteme electrochimice. T.e.m. de polarizare este notată cu E_p pe figura II.4. In cazul folosirii, în electroliză, a unor electrozi nepolarizabili, în sistem nu se formează o pilă galvanică, deci nu apare o "tensiune de polarizare".

Apariţia "tensiunii de polarizare" în procesul de electroliză este cel mai frecvent şi cel mai cunoscut fenomen, dar nu este singurul.

II.1.2.- Reacţii secundare în procesul de electroliză

Reacţiile care au loc la electrozi - şi care implică participarea electronilor sub formă de "reactanţi" sau "produşi de reacţie" în reacţiile de "reducere" respectiv de "oxidare" - se numesc "reacţii electrochimice" primare. In afară de acestea, în numeroase cazuri de electroliză, în sistem au loc şi reacţii cu caracter pur chimic, la care participă ionii electrolitului iniţial, moleculele solventului şi moleculele produşilor de reacţie ai reacţiilor electrochimice primare, etc.

Acestea se numesc,"reacţii secundare" ale procesului de electroliză şi se divid în:

a/.- Reacţii de "polimerizare" a produşilor de reacţie ai reacţiilor primare; este cazul gazelor şi al altor substanţe cu molecule biatomice: $H + H \longrightarrow H_2$; $Cl + Cl \longrightarrow Cl_2$; $O + O \longrightarrow O_2$; $Br + Br \longrightarrow Br_2$ etc.

Tot în această categorie este inclusă şi electrodepunerea metalelor pe catod, cu formarea unei reţele cristaline metalice.

b/.- <u>Descompunerea unor produşi de reacţie primari</u>; în cazul electrolizei unor soluţii ionice a unor substanţe organice, radicalii formaţi la anod pot suferi descompuneri. Aşa de exemplu, la electroliza soluţiei de acid acetic (sau a soluţiilor de acetaţi), la anod se descarcă ionul CH_3COO^- formînd radicalul corespunzător, care apoi se descompune:

$$2CH_3COO^{\cdot} \longrightarrow C_2H_6 + 2CO_2$$

Reacţiile de acest tip - numite "reacţii Kolbe" - se produc şi în cazul altor soluţii ionice ale sărurilor şi acizilor organici şi pot servi ca metodă electrochimică de obţinere a unor hidrocarburi.

c/.- <u>Reacţii între produşi de reacţie primari şi electrozi.</u>

Dacă se efectuează electroliza unei soluţii apoase de acid sulfuric folosind un electrolizor cu electrozi de cărbune, la anod se degajă oxigen atomic, care atacă electrodul formînd dioxid de carbon:

$$C + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO_2$$

d/.- <u>Reacţii între produşi de reacţie primari şi solvent</u>

O astfel de reacţie se produce la electroliza sulfaţilor sau clorurilor alcaline. Astfel, la electroliza soluţiei de clorură de sodiu, prin descărcarea ionilor de hidrogen la catod, în soluţie rămîne un exces de ioni Na^+ care cu apa formează un mediu alcalin de hidroxid de sodiu. La electroliza unei soluţii apoase de K_2SO_4 , datorită faptului că ionii H^+ şi OH^- se descarcă înaintea ionilor K^+ şi SO_4^{2-} , la catod

se formează un mediu alcalin (datorat KOH), iar la anod se formează un mediu acid (datorat H_2SO_4) în starea de disociere corespunzătoare.

e/.- Interacţiunea produşilor primari

In cazul electrolizei clorurii alcaline este posibilă şi reacţia dintre clorul descărcat la anod şi hidroxidul de sodiu produs la catod cu formarea de hipoclorit, clorat sau perclorat .

f/.- Produşii primari reacţionează cu electrolitul

Dacă se electrolizează o soluţie de acid azotic, la catod are loc reacţia:

$$4H_2 + HNO_3 \longrightarrow NH_3 + 3H_2O$$

Prin electroliza unei soluţii de clorură stanoasă, la anod are loc reacţia:

$$Cl_2 + SnCl_2 \longrightarrow SnCl_4$$

In general, la anod sînt posibile reacţiile de "oxidare" iar la catod sînt posibile reacţiile de "reducere", ambele în manieră electrochimică.

Reacţiile secundare sînt, în unele cazuri, reacţiile pe care se bazează obţinerea, pe calea electrolitică, a unor produşi utili, cum ar fi de exemplu obţinerea hidroxidului de sodiu prin electroliza clorurii de sodiu cu catod solid. In alte cazuri reacţiile secundare pot fi dăunătoare cum este de exemplu reacţia dintre hidroxidul de sodiu format la catod şi clorul format la anod care atrage o pierdere de hidroxid şi, prin urmare, o micşorare a randamentului electrolizei. Iar, această reacţie poate deveni principală în cazul preparării hipocloritului pe cale electrochimică. Din acest motiv reacţiile secundare trebuie uneori favorizate, alte ori împiedicate.

Reacţia dintre hidroxidul de sodiu şi clor poate fi evitată prin separarea spaţiului anodic de spaţiul catodic printr-o membrană permiabilă numai pentru ioni sau prin utilizarea catodului de mercur sau prin alte procedee.

II.2.- Legile cantitative ale electrolizei

In procesul de electroliză electricitatea este transportată de către ionii care se deplasează în sensuri contrare, conform sarcinilor electrice şi se descarcă la electrozi sub forma de substanţe neutre din punct de vedere electric. Trecerea curentului electric prin electroliţi este, astfel, însoţită de un transfer de masă. Pe baza acestor observaţii Faraday a enunţat, în 1833, legile cantitative ale electrolizei care pot fi formulate astfel:

a/.- masa substanţei electrotransformate la electrozi este proporţională cu cantitatea de electricitate care a străbătut electrolizorul;

b/.- masa substanţei electrotransformate la electrozi prin trecerea unei cantităţi de electricitate prin soluţia ionică este proporţională cu echivalentul chimic al substanţei electrotransformate.

Din prima lege rezultă:

$$M = K\,q = K\,I\,t \qquad (II.7)$$

Experimental se constată că pentru a descărca la catod un atom-gram de element monovalent (de exemplu Ag dintr-o soluţie de $AgNO_3$) este necesară cantitatea de 96.500 coulombi; pentru descărcarea unui atom-gram de element bivalent (de exemplu Cu dintr-o soluţie de $CuSO_4$) este necesară cantitatea de 2 x 96.500 coulombi, iar pentru descărcarea unui atom-gram

de element trivalent este necesară o cantitate de electricitate egală cu 3 x 96.500 coulombi.

Valorile factorului de proporţionalitate K vor fi:

în primul caz ,

$$K_{Ag} = \frac{A_{Ag}}{96.500} = \frac{107,880}{96.500} = 1,1180.10^{-3} g\ C^{-1}$$

în al doilea caz,

$$K_{Cu} = \frac{A_{Cu}}{2 \times 96.500} = \frac{63,57}{2 \times 96.500} = 0,3294.10^{-3} gC^{-1}$$

iar în al treilea caz, luînd în considerare Au, avem:

$$K_{Au} = \frac{A_{Au}}{3 \times 96.500} = \frac{197,20}{3 \times 96.500} = 6,82.10^{-3} g\ C^{-1}$$

Din exemplele de mai sus rezultă prin generalizare:

$$K_i = \frac{1}{96.500} \cdot \frac{A_i}{z_i} \qquad (II.8)$$

Substituind valoarea lui K_i în relaţia (II.7) rezultă:

$$M_i = \frac{1}{96.500} \cdot \frac{A_i}{z_i} I\ t \qquad (II.9)$$

Legea se verifică chiar în cazul cînd intensitatea curentului de electroliză este variabilă deoarece relaţia (II.7) se poate aplica şi pe intervale de timp mici,de unde, prin integrare, se obţine:

$$M = K \int_0^t Idt = Kq \qquad (II.10)$$

Coeficientul de proporţionalitate K din relaţia (II.7) se numeşte "echivalent electrochimic" al elementului considerat şi reprezintă cantitatea de element electrotransformat la electrod de unitatea de cantitate de electricitate, adică de 1 Coulomb. In tabelul II.1 sînt indicate valorile echivalenţilor electrochimici pentru cîteva elemente uzuale în practica electrochimică.

Tabelul II.1:

Echivalenţii electrochimici ai cîtorva elemente uzuale

Elementul	Valenţa	K(g/coulomb)
Hidrogen	1	$0,01045.10^{-3}$
Oxigen	2	$0,80209.10^{-3}$
Clor	1	$0,36743.10^{-3}$
Fier	2	$0,28930.10^{-3}$
Nichel	2	$0,30410.10^{-3}$
Cupru	2	$0,32940.10^{-3}$
Cadmiu	2	$0,58240.10^{-3}$
Argint	1	$1,11800.10^{-3}$
Mercur	2	$1,03940.10^{-3}$
Iod	1	$1,31520.10^{-3}$

Echivalenţii electrochimici sînt proporţionali cu echivalenţii chimici ai elementelor respective.

Din legea lui Faraday rezultă:

$$K = \frac{1}{96.500} \cdot \frac{A}{z} \qquad (II.11)$$

dar, A/z este echivalentul chimic al elementului, deci K este proporţional cu echivalentul chimic al elementului electrotransformat la electrod, factorul de proporţionalitate fiind raportul 1/96.500. Dacă A este masa molară a unui ionogen (sau masa atomică a unui element), z--valenţa elementului (sau numărul de electroni implicaţi în reacţia de electrod, atunci raportul dintre echivalentul chimic A/z şi echivalentul electrochimic este o mărime independentă de natura electrolitului. In tabelul II.2 sînt indicate valorile echivalenţilor e-

lectrochimici, masele molare şi raporturile K/ $\frac{A}{z}$ pentru cîţiva electroliţi.

Tabelul II.2:

Raportul dintre echivalentul electrochimic (K) şi echivalentul chimic (A/z).

Electrolitul	z	K(g/coulomb)	M	$\frac{K}{A/z}$
$AgNO_3$	1	0,001760	170,0	$1,036.10^{-5}$
KCl	1	0,000770	74,5	$1,036.10^{-5}$
HCl	1	0,000380	365,0	$1,036.10^{-5}$
$CuCl_2$	2	0,000690	134,0	$1,036.10^{-5}$
$Pb(NO_3)_2$	2	0,000172	330,0	$1,036.10^{-5}$

Din tabel rezultă că raportul K/ $\frac{A}{z}$ are o valoare constantă şi egală cu $1,036.10^{-5}$, deci:

$$K = 1,036.10^{-5} \frac{A}{z} \qquad (II.11)$$

Prin urmare, pentru electrotransformarea pe electrod a unui echivalent-gram de substanţă este necesară cantitatea de electricitate egală cu 96.500 coulombi, cantitate care se înseamnă cu F şi se numeşte "constanta lui Faraday". Deci:

$1F = 96.500$ coulombi Val^{-1} [z].

Deoarece cantitatea de electricitate de 1F electrolizează un echivalent-gram de electrolit sau electrotransformă la catod un echivalent-gram de element monovalent, înseamnă că

---

z : Valoarea de 96.500 coulombi $echiv^{-1}$ este rotunjirea valorii exacte egală cu 96493 ± 1 coulomb $echiv.^{-1}$.

această cantitate de electricitate este transportată de ionii conţinuţi într-un ecgivalent-gram, sau reprezintă sarcina electrică corespunzătoare unui echivalent-gram. Dar, un echivalent-gram de electrolit uni-univalent conţine N_A ioni; sarcina de 1F va corespunde relaţiei $1\ F = N_A \cdot e$ (e sarcina electrică a ionului monovalent, de unde:

$$e = \frac{F}{N_A} = \frac{96.500}{6,023.10^{23}} = 1,601.10^{-19} \text{ coulombi} \qquad (II.12)$$

care reprezintă sarcina electronului (această valoare a sarcinii elementare corespunde destul de bine celor obţinute prin alte metode).

Exemplu numeric

Două electrolizoare, unul cu soluţie de sulfat de cupru iar celălalt cu soluţie de azotat de argint, sînt montate în serie. Să se calculeze după cît timp catozii celor două electrolizoare vor avea greutăţi egale, dacă intensitatea curentului de electroliză este 0,3 A iar catodul electrolizorului cu azotat de argint este iniţial mai uşor cu 0,2 g decît catodul electrolizerului cu sulfat de cupru.

Rezultatul se obţine din condiţia:

$$\frac{A_{Cu} \times 0,3 \times t}{2F} = \frac{A_{Ag} \times 0,3 \times t}{F} - 0,2 \text{ , de unde:}$$

$$0,2 = \frac{107,88 \times 0,3 \times t}{F} - \frac{63,57 \times 0,3 \times t}{2F} = \frac{0,3 \times t}{F}\left(107,88 - \frac{63,57}{2}\right) ; \quad t = \frac{0,2 \times 96.500}{0,3 \times 76,10} = 965 \text{ secunde}$$

II.2.1.- Determinarea constantei lui Faraday

Pe baza relaţiei (II.7) s-a determinat experimental valoarea constantei lui Faraday folosind electrolizoare pentru

care mărimile M, I şi t au fost măsurate cu foarte mare precizie, pentru elemente a căror masă atomică A şi valenţă sînt cunoscute. Pentru aceste determinări trebuie folosite substanţe pentru care valoarea masei atomice A este cunoscută cu o bună precizie şi pentru care masa electrotransformată la electrozi, M, poate fi măsurată cît mai exact.

Se evită folosirea gazelor pentru care măsurarea cantităţii de substanţă implică erori datorită solvirii gazului în soluţia ionică sau reacţiei cu electrodul, etc. Electrolitul folosit trebuie să poată fi obţinut în stare de puritate avansată iar depozitul format de electrozi să fie stabil şi lipsit de incluziuni. Sistemele care satisfac cel mai bine aceste condiţii sînt azotatul de argint şi iodura de potasiu, pentru care se determină argintul şi respectiv iodul electroformaţi la electrod. Dintre aceste sisteme, mai precis este electrolizorul cu azotat de argint, din cauză că masa atomică a iodului nu este cunoscută cu exactitate, deşi chiar şi la electrolizorul cu azotat de argint sînt posibile incluziuni în depozitul metalic catodic. Din determinările făcute folosind ca electrolit azotatul de argint a rezultat pentru K valoarea $0,0011180$ g coulomb^{-1}, pentru A = 107,880 şi Z =1, iar pentru constanta lui Faraday rezultă:

$$F = \frac{107,880}{0,0011180} = 96.494 \text{ coulomb val}^{-1}$$

In cazul electrolizorului cu iodură de potasiu, la care K = 0,0013150 g coulomb^{-1}, pentru A = 126,92 şi Z =1, a rezultat pentru F valoarea:

$$F = \frac{126,92}{0,0013150} = 96.514 \text{ coulomb val}^{-1}$$

Determinări mai recente, folosind pentru masa atomică a

iodului valoarea A = 126,91, acceptată ca fiind mai sigură, au dat pentru F valoarea de 96.508 Coulomb val^{-1}. Intre cele două determinări, 96.494 coulomb val^{-1} şi 96.514 coulomb val^{-1}, este o nesiguranţă de aproximativ 1/7000. Pe aceste considerente s-a acceptat, în practică, valoarea F = 96.500 coulomb val^{-1}.

II.2.2.- Coulometrie

Adeseori, în practică, este necesară măsurarea unor cantităţi de electricitate care au străbătut un circuit, de exemplu pentru determinarea randamentului celulelor de electroliză în care se obţine un produs de reacţie pe cale electrolitică sau se efectuează o determinare analitică, electrochimică, etc. Cantitatea de electricitate poate fi determinată dacă se cunoaşte curentul care străbate circuitul şi timpul de electroliză, deoarece q = I.t.

Această metodă nu este aplicabilă în cazul curenţilor variabili pentru care $q = \int Idt$, ceea ce presupune o operaţie de integrare, posibilă dar incomodă. In aceste cazuri este indicată folosirea unui coulometru montat în serie pe circuitul în care se doreşte măsurarea cantităţii de electricitate. Acelaşi curent străbate întregul circuit astfel încît din masa substanţei electroformate la electrozi se poate calcula cantitatea de electricitate care a străbătut circuitul.

Coulometrul este, în esenţă, tot un electrolizor care însă trebuie să îndeplinească anumite condiţii:

a).- randamentul procesului electrochimic de electroliză să fie de 100 % deoarece măsurarea cantităţii de electricitate se bazează pe determinarea cantitativă a masei substanţei electroformate de electrozi;

b).- manipularea să fie comodă;

e).- măsurătorile să fie reproductibile.

Aceste condiţii sînt îndeplinite de cîteva sisteme electrochimice, care pot fi folosite în practică în acest scop. După modul în care se realizează determinarea masei substanţei electroformate la electrozi coulometrele sînt: gravimetrice, cu titrare, volumetrice.

A.- Coulometrul cu argint - este de tip gravimetric, bazat pe electroliza unei soluţii de azotat de argint şi determinarea masei de argint electrodepusă pe catodul coulmetrului. Un astfel de coulometru este format dintr-un creuzet de platină cu funcţie catodică, în care se introduce un electrolit, o soluţie de azotat de argint 10 %. Anodul este format dintr-un cilindru de argint, introdus într-un vas poros, apoi cufundat într-un electrolit, aşa cum se vede în fig. II.5.

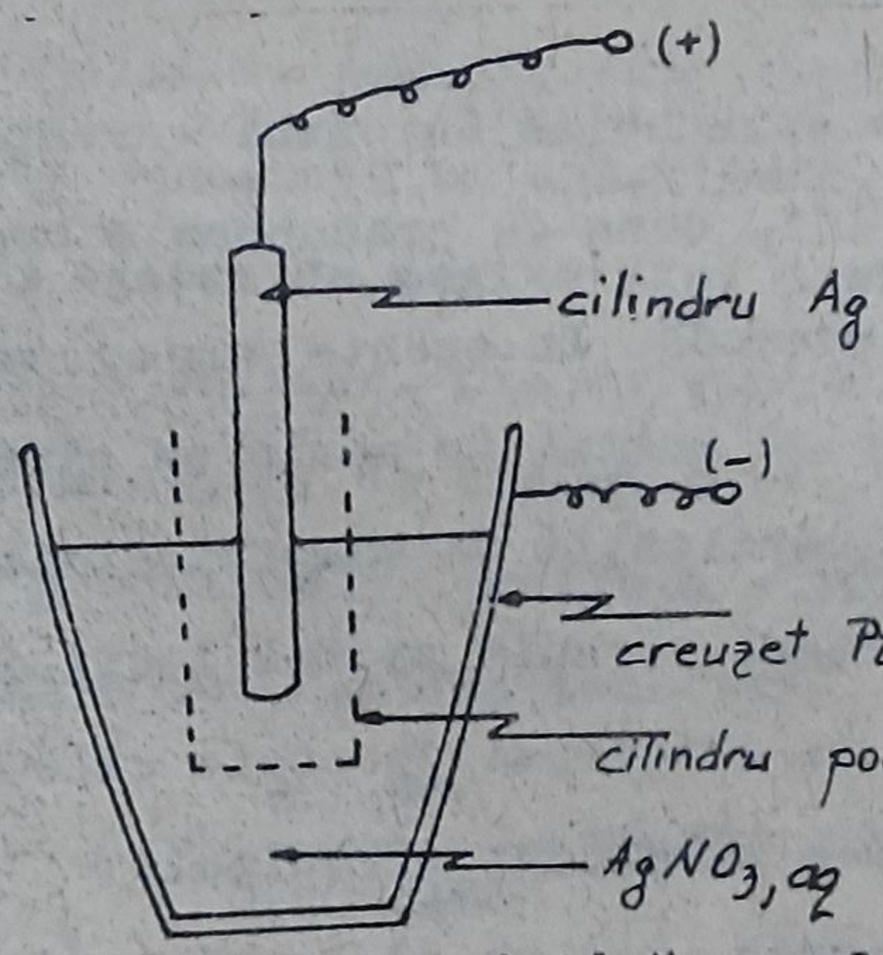


Fig. II.5: Coulometrul cu argint.

Creuzetul de platină, perfect curat, se cîntăreşte cu precizie, după care se întocmeşte montajul electric, după cum este indicat în fig. II.5; apoi, se efectuează electroliza, la curent constant, timp de t secunde. Reacţiile care au loc la electrozi vor fi:

catod (-) : $Ag^{+} + 1\,e^{-} \longrightarrow Ag^{0}$

anod (+) : $Ag^{0} \longrightarrow Ag^{+} + 1\,e^{-}$

Deci, are loc un transfer de argint de la anod (care se dizolvă), la catod (unde argintul se depune). La dizolvarea anodului poate avea loc şi o dezagregare mecanică a acestuia, de aceea bagheta de argint metalic care constituie anodul este introdusă într-un vas poros (sau într-o ţesătură fină) care reţine granulele de argint care eventual s-ar desprinde din electrod. După electroliză, catodul de platină se spală bine şi se recîntăreşte, obţinîndu-se masa argintului depus aici. Cantitatea de electricitate care a străbătut circuitul rezultă din relaţia:

$$q = \frac{M\ F\ z}{A_{Ag}} \qquad (II.13)$$

(reamintim că 1,1180 mg Ag depus corespunde unui coulomb de electricitate). Coulometrul cu argint se întrebuinţează pentru circuite în care densitatea de curent este de ordinul 0,02 A cm^{-2} pentru catod şi 0,2 A cm^{-2} pentru anod.

B.- Coulometrul cu cupru - este tot un coulometru gravimetric, a cărui funcţionare se bazează pe electroliza unei soluţii de sulfat de cupru cu electrozi de cupru. Coulometrul este format dintr-un vas de sticlă (V), în care se găsesc trei electrozi de cupru pur (cf.fig.II.6). Electrozii laterali constituie împreună anodul coulometrului; electrodul central constituie catodul. Electrolitul este o soluţie de sulfat de cupru, acidulată cu acid sulfuric şi cu un adaos de alcool etilic. Acidul sulfuric împiedică formarea de oxid de cupru iar alcoolul împiedică formarea superoxizilor. Cantitatea de electricitate care străbate electrolizorul rezultă din cîntărirea, înainte şi după electroliză, a catodului de cupru. Pentru fiecare coulomb de electricitate care străbate electrolizorul, pe catod se depune 0,3292 mg cupru. Reacţiile care au loc sînt:

la catod (-) : $Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu^0$

la anod (+) : $Cu^0 \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$

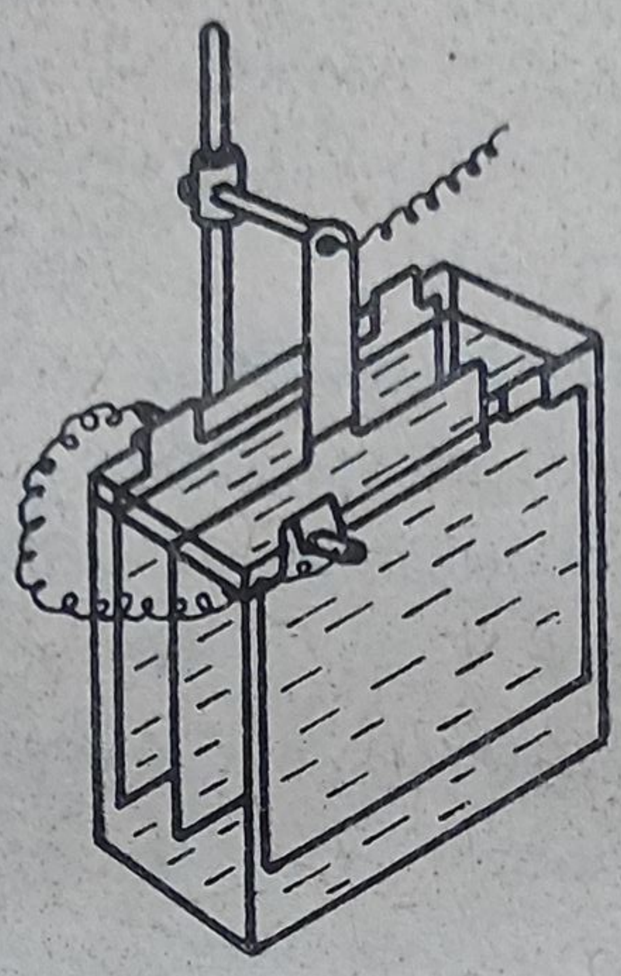


Fig. II.6:

Coulometrul cu cupru

Deci, are loc un transfer de cupru de la anod la catod astfel încît electrolitul nu-şi modifică concentraţia. Densităţile de curent utilizate în practică sînt de ordinul 0,1 A cm^{-2}; densităţi de curent mai mari produc, la catod, o descărcare concomitentă a ionilor de Cu^{2+} şi H^+; densităţi de curent mai mici decît $1.10^{-3} A cm^{-2}$ favorizează reacţia:

$$Cu^{2+} + Cu^0 \longrightarrow 2\,Cu^+$$

care poate fi împiedicată de acidul sulfuric adăugat soluţiei ionice sau prin micşorarea suprafeţei catodului. In comparaţie cu coulometrul cu argint, cel cu cupru prezintă avantajul că este mai ieftin, poate măsura cantităţi mai mari de electricitate, dar este mai puţin precis decît coulometrul cu argint.

C.- Coulometrul cu iod - este, din punct de vedere al preciziei, comparabil cu coulometrul cu argint . Coulometrul cu iod, imaginat de Washburn şi Bates, este construit dintr-un vas de sticlă, de formă specială (vezi fig. II.7) pentru a împiedica difuzia ionilor între cele două spaţii de electroliză. Electrozii

sînt confecţionaţi din aliaj de platină-iridiu. Iniţial, se introduce în aparat, prin tuburile laterale, o soluţie de iodură de potasiu 10 %, pînă la stabilirea legăturii între cele două compartimente.

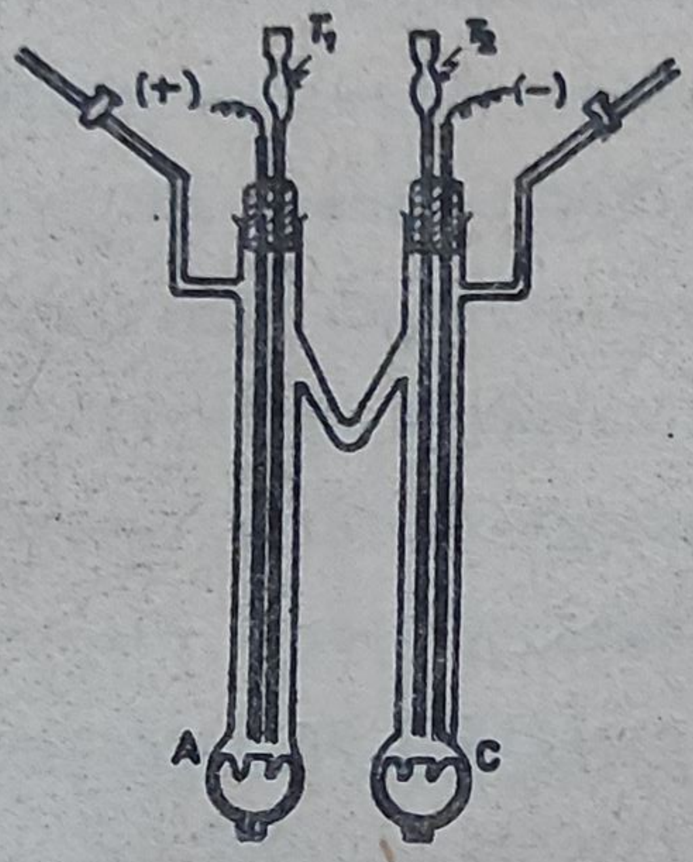


Fig. II.7:

Coulometrul cu iod.

Apoi, prin tubul T_1 se introduce în spaţiul anodic o soluţie concentrată de iodură de potasiu pînă ce se acoperă electrodul de platină (anodul). Prin tubul T_2 se introduce în spaţiul catodic o soluţie de iod în iodură de potasiu, pînă la acoperirea catodului.

Iodul solvit în iodura de potasiu generează ioni I_3^- .In timpul electrolizei au loc următoarele reacţii electrochimice:

la catod (-) : $I_3^- + 2\,e^- \longrightarrow 3\,I^-$

la anod (+) : $3I^- \longrightarrow I_3^- + 2\,e^-$

exprimate pe baza echilibrului $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ şi care corespund următoarelor reacţii electrochimice echivalente:

la catod (-) : $I_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-$

la anod (+) : $2I^- \longrightarrow I2 + 2\,e^-$

Aceste reacţii de oxidare, respectiv de reducere, sînt echivalente cu un transfer de iod de la catod către anod.După

un timp de electroliză, soluţiile ionice din cele două compartimente separate sînt culese în vase diferite şi titrate cu acid arsenios.

Cantitatea de iod formată în spaţiul anodic trebuie să fie egală cu cantitatea de iod ionizat în compartimentul catodic, ceea ce confirmă şi funcţionarea corectă a coulometrului.

Conform reacţiilor de electrod indicate mai înainte, fiecare coulomb de electricitate care străbate instalaţia duce la formarea a 1,3151 mg I_2 în spaţiul anodic.

Dacă electrolitului i se adaogă fosfat de sodiu (pentru a împiedica variaţia de alcalinitate în timpul electrolizei), coulometrul cu iod poate măsura cantităţi de electricitate, de ordinul a 25 coulombi, cu o precizie de $\pm$ 0,001 C.

D.- <u>Coulometrul cu gaz</u>

Pentru cantităţi de electricitate de ordinul a 5 coulombi, se poate folosi un coulometru volumetric, bazat pe măsurarea volumului unui amestec de oxigen şi hidrogen, provenit din electroliza unei soluţii apoase de acid sulfuric, hidroxid alcalin sau sulfat alcalin. Coulometrul cu gaz implică folosirea, ca material pentru anod, a unui metal inoxidabil, iar pentru catod a unui metal care să absoarbă cît mai puţin hidrogen. Cel mai indicat material pentru electrozi este platina, utilizabilă pentru toate tipurile de electrolit. Prin descompunerea electrolitică a apei, electrolitul se concentrează în timpul electrolizei. In cazul folosirii acidului sulfuric ca electrolit, concentrarea soluţiei poate provoca apariţia peroxizilor la anod, iar în cazul folosirii unei soluţii alcaline se produce o dizolvare apreciabilă a sticlei. Soluţia de sulfat alcalin elimină aceste inconveniente, de aceea este cea mai indicată

pentru coulometrul cu gaz. Reacţiile parţiale care au loc la electrozi depind de compoziţia electrolitului dar, indiferent de sistemul utilizat, reacţia totală este aceeaşi: în toate cazurile se produce un amestec de hidrogen şi oxigen. In cazul folosirii acidului sulfuric ca electrolit, reacţiile pot fi fi exprimate astfel:

la catod (-) : $2H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2$

la anod (+) : $2H_2O \longrightarrow 4H^+ + O_2 + 4\,e^-$

Dacă reacţia primă se multiplică cu doi şi se adună cu a doua reacţie, rezultă reacţia totală din columetrul cu gaz:

$$2\,H_2O \longrightarrow 2\,H_2 + O_2$$

Din legile lui Faraday şi din reacţia globală de mai înainte, rezultă că pentru cantitatea de electricitate de 1 faraday, trecută prin coulometru, se produc 8 g O_2 şi 1,0078 g H_2; deci, la consumarea unui faraday de electricitate se formează 8/0,0014290 cm^3 O_2 şi 1,0078/0,0008986 cm^3 H_2, ceea ce revine la 16810 cm^3 amestec gazos. La presiunea şi temperatura standard, 1 coulomb corespunde la formarea a 0,174 cm^3 amestec gazos. Deoarece măsurarea cantităţii de electricitate se bazează, în ultima instanţă, pe determinarea corectă a volumului de gaz produs prin electroliză, aparatul se construieşte ca în fig. II.8.:

O biuretă gradată , B, termostatată cu tubul T, prevăzută cu un vas de nivel (E).

Aplicînd corecţiile de presiune, temperatură şi presiune de vapori a soluţiei de electrolit, coulometrul funcţionează cu o precizie de $\pm$ 0,001 C.

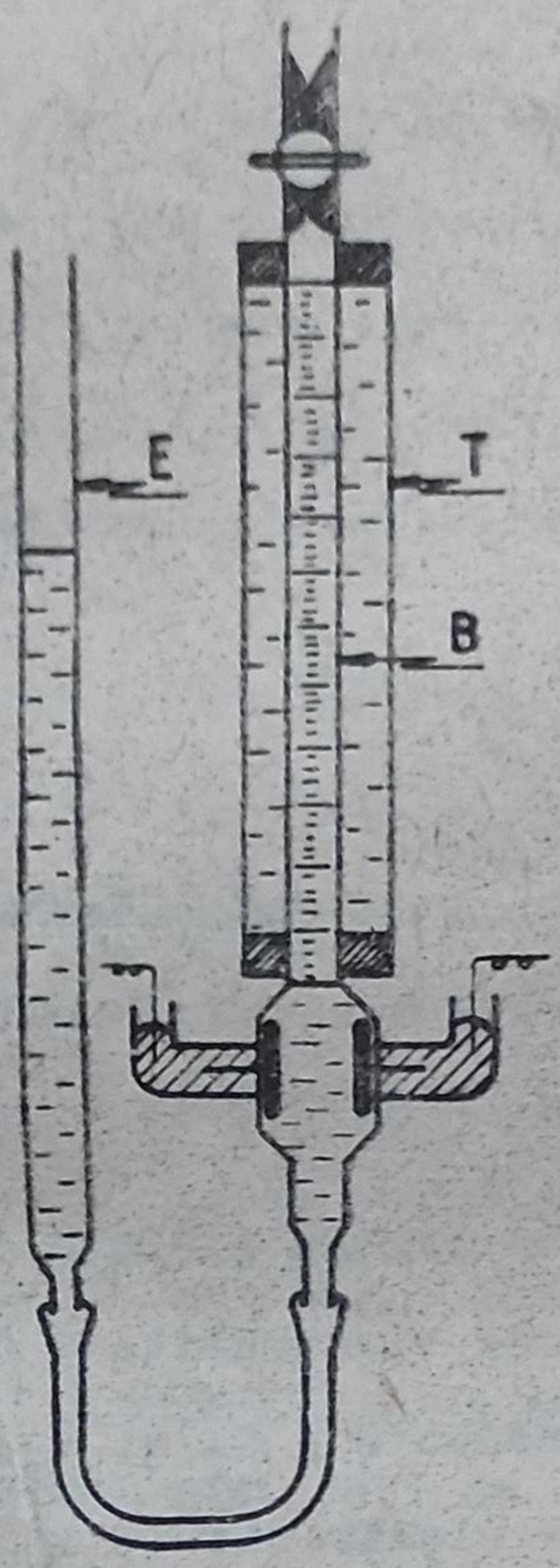


Fig. II.8:

Coulometrul cu gaz.

E.- Coulometrul cu mercur

Acest tip de coulometru prezintă -în raport cu celelalte tipuri- avantajul că poate fi repus din nou în funcţionare printr-o simplă manevră mecanică. Instrumentul este alcătuit dintr-un vas de sticlă de o formă particulară (fig. II.9), prezentînd în partea superioară un spaţiu inelar în care se poate acumula mercur în timpul electrolizei.

La partea inferioară coulmetrul este terminat cu o parte îngustă (colector de mercur), gradată. Electrolitul este o soluţie apoasă de KI şi HgI_2, care umple celula. Mercurul din spaţiul inelar superior constituie anodul, iar catodul este format dintr-o plăcuţă de cărbune cu iridiu, montată oblic faţă de anodul coulometrului, aşa cum este indicat pe fig. II.9. Coulometrul este montat în circuit conform schemei, avînd în serie rezistenţa R_1 şi fiind şuntat prin rezistenţa R_2.

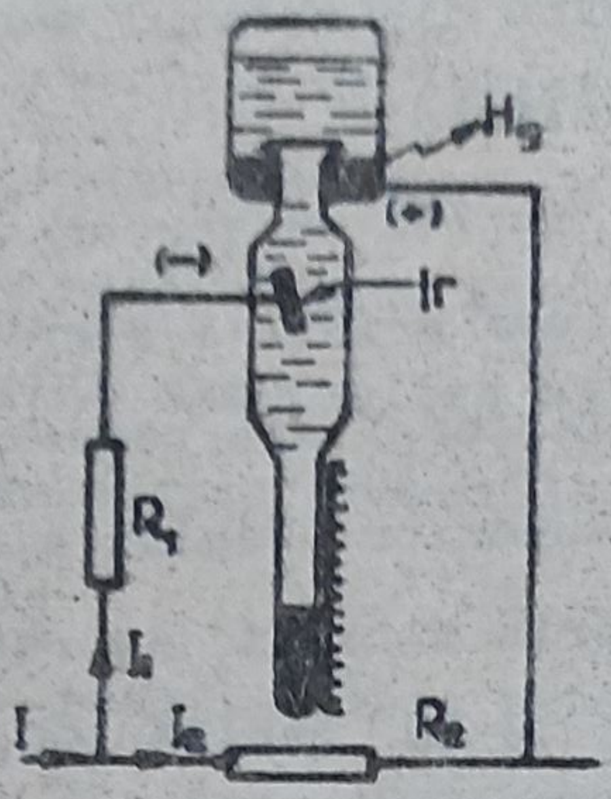


Fig. II.9:

Coulometrul cu mercur.

În timpul funcţionării, curentul I care străbate coulometrul va produce electroliza soluţiei astfel încît ionii de Hg^+ sînt reduşi pe catodul de iridiu: $Hg^+ + 1\,e^- \longrightarrow Hg^0$. Cum iridiul nu se amalgamează, mercurul format la catod va cădea, sub formă de picături, în tubul închis, gradat, din partea inferioară a coulometrului, care permite calcularea cantităţii de mercur formată prin electroliză.

Conform legilor lui Kirchoff, $I = I_1 + I_2$ şi $I_1(R + R_1) = I_2R_2$ (R= rezistenţa coulometrului) - de unde rezultă: din relaţia $I_1(R+R_1)=I_2R_2 \;/:R_2 \Longrightarrow I_1\left(\frac{R + R_1}{R_2}\right) = I_2$, înlocuim valoarea lui I_2 în $I = I_1 + I_2 \Longrightarrow I = I_1 + I_1\left(\frac{R+R_1}{R_2}\right) =$

$$= \frac{I_1R_2 + I_1(R + R_1)}{R_2} = I_1\left(\frac{R + R_1 + R_2}{R_2}\right) = I_1K$$

$$I = I_1\left(\frac{R + R_1 + R_2}{R_2}\right) = K\,I_1 \qquad (II.14)$$

Deci, curentul I, care străbate circuitul principal, este proporţional cu curentul ce străbate circuitul coulometrului-deci şi cantităţile de electricitate care străbat aceste circuite sînt proporţionale. Cunoscînd valoarea constantei K din rela-

ţia (II.14), coulometrul poate fi etalonat direct în coulombi. Cantitatea de electricitate rezultă din volumul mercurului colectat în rezervorul inferior, calibrat.

După ce acest rezervor s-a umplut cu mercur, coulometrul se poate repune din nou în funcţiune printr-o simplă răsturnare a vasului cu 180°, astfel ca mercurul din rezervorul inferior să fie readus în spaţiul inelar superior. Pentru o cantitate de electricitate de 1 F trecută prin circuit, în rezervorul inferior se acumulează 7,40 cm^3 Hg, la 20° (adică 100,30$_g$Hg). Coulometrul cu Hg este un instrument robust, poate măsura cantităţi mari de electricitate şi este indicat pentru scopuri industriale.

II.3.- Randamentul electrolizei

Legile lui Faraday se verifică în toate cazurile de electroliză, deşi există şi unele sisteme în care, aparent, prevederile legilor lui Faraday nu sînt respectate. Studiile efectuate cu ajutorul coulometrelor bine construite arată că electroformarea unor substanţe la electrozi şi determinarea corectă a maselor acestora implică, de la caz la caz, respectarea unor condiţii de lucru. Astfel, în cazul coulometrelor gravimetrice sînt necesare precauţii care să evite atît pierderile cît şi surplusurile de substanţă în depozitele electrolitice primare. La coulometrele cu gaz sînt necesare precauţii experimentale care să evite pierderile de gaz prin solvirea acestuia în electrolitul folosit.

Printre cauzele care determină manifestarea unor abateri aparente de la legile lui Faraday se enumeră:

a.- instabilitatea produselor primare de electroliză for-

mate la electrozi (aşa de exemplu, amalgamul de sodiu se descompune în timp dacă se întrerupe curentul în electrolizor sau se oxidează dacă este adus în contact cu aerul).

b.- recombinarea produselor primare formate la electrozi (exemplu: la electroliza clorurilor alcaline este posibilă reacţia dintre clorul format la anod şi hidroxidul de sodiu format la catod);

c.- reacţii între produsele primare de la electrozi şi substanţa din care sînt confecţionaţi electrozii sau reacţii între produsele primare de la electrozi şi solventul folosit la obţinerea soluţiei ionice.

Astfel, la electroliza soluţiilor apoase de cloruri alcaline, clorul format la anodul confecţionat din cărbune poate reacţiona cu acesta;

d.- electroformarea la electrozi, simultan, pe lîngă un produs primar dorit şi a unor produse secundare, nedorite (de exemplu: la electroformarea cuprului, cromului sau nichelului se poate forma simultan şi hidrogen);

e.- producerea de căldură prin efect Joule.

Din aceste observaţii rezultă că pentru caracterizarea proceselor de electroliză se poate defini o mărime, numită "randament de curent", care indică măsura în care se verifică legile lui Faraday în cazul unui proces de electroliză efectuat în anumite condiţii experimentale. Randamentul de curent se poate exprima în funcţie de cantitatea de electricitate Q_t teoretic necesară producerii procesului şi de cantitatea de electricitate Q_{exp} practic folosită în acest scop; deci:

$$\eta = \frac{Q_t}{Q_{exp}} \cdot 100 \qquad \text{(II.15)}$$

Luînd în considerare procesele secundare posibile, cantitatea de electricitate experimental consumată va fi mai mare sau cel puţin egală cu cantitatea de electricitate calculată pe baza legilor lui Faraday: $Q_{exp} \geqslant Q_t$. Deci randamentul de curent, η_Q, este în cel mai bun caz egal cu unitatea.

Randamentul electrolizei se poate exprima şi în funcţie de cantitatea de substanţă experimental electroformată în electrolizor, G_{exp}, şi de cantitatea de substanţă care ar fi trebuit să se formeze, pe baza legilor lui Faraday, G_t, deci:

$$\eta_Q = \frac{G_{exp}}{G_t} \qquad (II.16)$$

In practică, în procesele de electroliză, pe lîngă reacţiile electrochimice primare au loc şi reacţii secundare care fac cu masa substanţelor electroformate la electrozi să fie mai mică decît cea prezisă de legile lui Faraday; o parte din cantitatea de electricitate furnizată electrolizorului este consumată pentru producerea altor substanţe decît produsul de reacţie primar.

Din punct de vedere economic este însă utilă o altă expresie a randamentului electrolizei şi anume: "randamentul de energie", definit ca fiind raportul dintre energia W_t teoretic necesară pentru electroformarea unei anumite mase de produs de reacţie primar şi energia W_{exp} practic necesară pentru electroformarea acestei mase de produs de reacţie; deci:

$$\eta_W = \frac{W_t}{W_{exp}} \qquad (II.17)$$

Dar, energia electrică este dată de relaţia: $W = E.I.t$, de unde:

$\eta_W = \frac{(E.I.t)_t}{(E.I.t)_{exp.}}$ şi ţinînd seama că $It = Q$, se obţine:

BIBL. ESCU „I.A.S.I"

$$\eta_w = \frac{Q_t}{Q_{exp}} \cdot \frac{E_t}{E_{exp}} = \eta_Q \cdot \frac{E_t}{E_{exp}} \qquad \text{(II.18)}$$

In această expresie a randamentului intervine şi tensiunea necesară procesului de electroliză care, adesea, se abate mult de la tensiunea teoretic necesară pentru realizarea procesului respectiv. Acest randament este mai sugestiv din punct de vedere economic.

CAPITOLUL III:

MIGRATIA IONILOR

III.1.- Trecerea curentului prin conductori ionici; migraţia ionilor

In absenţa oricărei influenţe exterioare, mişcarea ionilor prin soluţia ionică se datoreşte numai agitaţiei termice şi este identic probabilă pe orice direcţie. Dacă însă, unei soluţii ionice i se aplică din exterior o diferenţă de potenţial prin intermediul a doi electrozi metalici imersaţi în soluţie, mişcarea dezordonată a ionilor se transformă într-o mişcare ordonată pe direcţia liniilor de forţă dintre cei doi electrozi, sub influenţa cîmpului creat de diferenţa de potenţial aplicată acestora.

Migraţia ionilor este deplasarea acestora într-un cîmp electric şi este datorată interacţiunii dintre cîmp şi sarcină (a ionilor de ambele semne). Procesul de migraţie poate fi considerat sub aspectul deplasării ionului singular sau sub aspectul deplasării grupului de ioni şi al consecinţelor care decurg de aici.

Dacă un ion bivalent se găseşte într-un cîmp electric de intensitate E, asupra lui va acţiona forţa:

$$F = z e E \qquad (III.1)$$

Sub acţiunea acestei forţe ionul se va deplasa în sensul determinat de semnul sarcinii electrice şi pe direcţia liniilor de forţă ale cîmpului electric creat între cei doi electrozi. Ionii pozitivi (cationii) se vor deplasa către electrodul polarizat negativ, iar ionii încărcaţi negativ (anionii) se vor deplasa către electrodul polarizat pozitiv. Această deplasare este numită "migrare a ionilor", iar viteza cu care se realizează "viteză de migrare a ionilor". Fenomenul poate fi pus în

evidenţă foarte ugor dacă se folosesc soluţii ionice care conţin o specie de ioni coloraţi, a căror deplasare poate fi urmărită cu ochiul liber.

Deoarece forţa care acţionează asupra ionilor depinde de intensitatea E a cîmpului electric, înseamnă că şi viteza de migrare va depinde de intensitatea cîmpului, astfel că, vitezele ionilor nu sînt comparabile decît pentru condiţii identice. Pentru a obţine valori comparabile pentru "viteza de migrare a ionilor" se foloseşte mărimea specifică numită "mobilitatea ionilor".

Forţa care acţionează asupra ionului,

$$F = z.e \frac{dU}{dx} \qquad (III.2)$$

(unde x = distanţa dintre electrozi), depinde de valoarea gradientului de potenţial, dU/dx, şi va imprima ionului o mişcare accelerată.

Dar, ionul se mişcă într-un mediu cu o anumită vîscozitate proprie; deci sub influenţa interacţiunilor dintre ion şi celelalte particule din soluţie (ioni de ambele semne, molecule nedisociate, molecule de ioni, etc), asupra ionului în mişcare prin acest mediu acţionează o forţă, asemănătoare "forţei de frecare", care se opune deplasării ionului. Notăm această forţă cu:

$$F' = K\,v \qquad III.3$$

în care v = viteza ionului iar K = coeficient de frecare.

Într-un interval de timp destul de scurt, de ordinul 1.10^{-15} s, se realizează egalizarea celor două forţe opuse, F şi F', iar consecinţa acestui fapt este deplasarea ionului prin soluţia ionică cu o viteză uniformă. Deci, egalînd expresiile celor două forţe se obţine viteza de mişcare a ionilor sub influenţa unui gradient de potenţial:

$$V = \frac{z.e}{K} \cdot \frac{dU}{dx} \qquad (III.4)$$

Ionii au viteze de migcare diferite, determinate de proprietăţile specifice fiecărui ion (rază ionică, densitate de sarcină, număr de solvatare, etc), astfel încît devine necesară definirea unei viteze de migcare pentru cation, v_+ , şi pentru anion, v_-.

Deci: $v_+ = u_+ \xi$, respectiv $v_- = u_- \xi$ (III.5)

Dacă se consideră un cîmp electric cu gradientul unitar, de 1 V cm^{-1}, deci cu intensitatea egală cu unitatea, rezultă:

$$u_+ = \frac{v_+}{E} \text{ , respectiv } u_- = \frac{v_-}{E} \qquad (III.6)$$

u_+ şi u_- reprezentînd deci "viteze de mişcare" a ionilor sub influenţa unui gradient de potenţial unitar, deci "mobilităţi" care se măsoară, potrivit relaţiei (III.6), în $cm^2 V^{-1} s^{-1}$.

"Mobilitatea" ionilor se poate determina experimental în condiţiile fixate prin definiţie, aplicîndu-i unui electrolizor (sau unui vas de conductibilitate) de o formă adecvată (vezi fig. III.1) o diferenţă de potenţial astfel aleasă încît prin

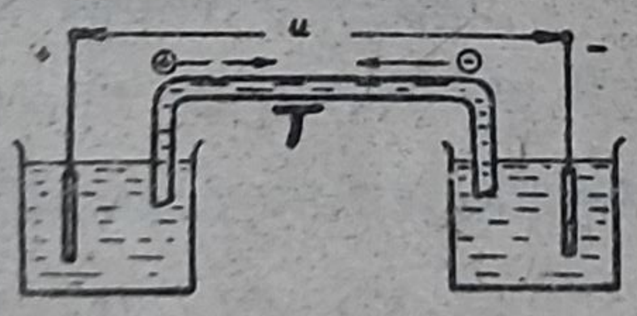


Fig. III.1: Instalaţie pentru punerea în evidenţă a mobilităţii ionilor.

tubul de legătură T să se realizeze o cădere de potenţial de 1 V cm^{-1}.

Deplasarea ionilor prin tubul T poate fi pusă în evidenţă prin diferite metode: formarea unui precipitat, colorarea soluţiei, cu ajutorul izotopilor radioactivi, etc. Din măsurarea spaţiului parcurs de ioni în unitatea de timp se deter-

mină mobilitatea ionilor. Această experienţă a fost realizată în 1886 de către Lodge în vederea determinării vitezei absolute a ionilor.

III.2.- Efectele trecerii curentului electric prin soluţii ionice; numerele de transfer

Trecerea curentului electric prin soluţiile ionice sau prin topituri ionice este însoţită de un transfer de substanţă spre electrozi, ceea ce determină modificări de concentraţie în compoziţia soluţiei. In mişcarea lor, ionii transportă cantităţi diferite de electricitate, în funcţie de valenţa şi de mobilitatea lor. Pentru a caracteriza transportul de electricitate realizat de ioni, se defineşte mărimea numită "număr de transfer" (sau "număr de transport") care reprezintă raportul dintre cantitatea de electricitate transportată de un ion şi cantitatea de electricitate transportată de toţi ionii prezenţi în soluţie, deci:

$$t_i = \frac{q_i}{q_t} \qquad \text{(III.7)}$$

Numărul de transfer poate fi exprimat în funcţie de mobilitatea ambelor specii ionice prezente în soluţie. Considerînd un electrolit ai cărui ioni posedă mobilităţile u_+ şi u_-, conductivitatea molară a acestei soluţii poate fi exprimată sub forma:

$$\Lambda_m = F \alpha (u_+ + u_-) \qquad \text{(III.8)}$$

Dar,

$$\Lambda_m = \frac{10^3 \gamma}{c} \qquad \text{(III.9)}$$

de unde rezultă:

$$\gamma = 10^{-3} c \alpha F(u_+ + u_-) \qquad \text{(III.10)}$$

Presupunînd că electrolitul este introdus într-un tub cilindric cu lungimea l şi cu secţiunea S (vezi fig.III.2), intensitatea curentului care trece prin soluţia ionică cu conductivitatea specifică γ, sub influenţa unei diferenţe de potenţial U va fi dată de relaţia:

$$I = \frac{U S \gamma}{l} \qquad \text{(III.11)}$$

din care, substituind pe γ prin valoarea proprie dată de relaţia (III.9) rezultă:

$$I = \frac{10^{-3} N.S.e.F.\ \alpha\ (u_+ + u_-)}{l} \qquad \text{(III.12)}$$

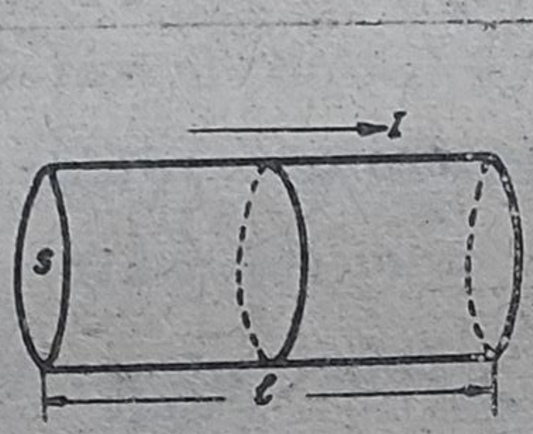


Fig. III.2: Modelarea transferului de masă într-o soluţie ionică.

Considerînd că electrolitul folosit este de tip uni-univalent, din curentul total I, ionii pozitivi vor transporta fracţiunea egală cu: $\frac{10^{-3}.N.S.e.F.\ \alpha\ u_+}{l}$. Deci, numărul de transport al ionului pozitiv va fi exprimat de relaţia:

$$t_+ = \frac{10^{-3}.N.F.S.e.\ \alpha\ .\ u_+/l}{10^{-3}.N.F.S.e.\ \alpha\ (u_+ + u_-)/l} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \qquad \text{(III.13)}$$

Printr-un calcul analog, se determină:

$$t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \qquad \text{(III.14)}$$

Evident că:

$$t_+ + t_- = 1 \qquad \text{(III.15)}$$

III.3.- Determimarea experimentală a numerelor de tramsfer

Există mai multe metode pentru determinarea numerelor de transfer, bazate pe fenomene diferite, care au loc în soluţia ionică la trecerea curentului electric. Aceste metode se pot împărţi în patru categorii, după criteriul fenomenelor de bază şi anume:

a/.- metoda Hittorf;

b/.- metoda suprafeţelor mobile;

c/.- metoda bazată pe elementele galvanice de concentraţie cu joncţiune lichidă;

d/.- metoda bazată pe proprietăţile de transfer ale izotopilor radioactivi.

Dintre aceste metode, primele două sînt cele mai folosite în practică.

III.3.1.- Determinarea numerelor de transport prin metoda Hittorf

Principiul metodei se bazează pe determinarea variaţiei concentraţiei electrolitului în compartimentul anodic sau în cel catodic, în raport cu variaţia totală a concentraţiei soluţiei ionice folosite.

Imaginînd un electrolizor (vezi fig.III.3) împărţit în trei compartimente, vom constata că, înaintea începerii electrolizei concentraţia soluţiei ionice va fi aceeaşi în toate compartimentele. Presupunînd însă că prin soluţie a trecut o camtitate de electricitate egală cu 1 Faraday, la electrozi se va descărca cîte un echivalent-gram de produşi primari de elec-

troliză. Timpul de trecere a cantităţii de electricitate şi intensitatea curentului fiind astfel alese încît în compartimentul median să nu se produ:ă nici o modificare a concentraţiei soluţiei ionice, neutralizarea ionilor pe electrozi va determina o variaţie a concentraţiei soluţiei ionice din compartimentele laterale. Considerînd că în sistem nu se produce nici un alt fenomen perturbator (difuzie, convecţie, etc.), în timpul electrolizei vor trece din spaţiul anodic în cel catodic t_+ echivalenţi-gram de cationi, iar în sens invers t_- echivalenţi-gram de anioni. Bilanţul variaţiei de concentraţie la electrozi ar putea fi exprimat după schema următoare:

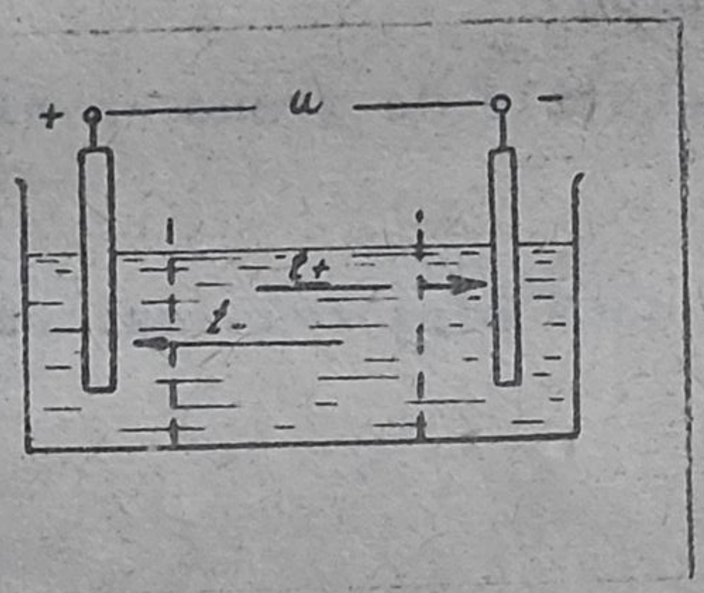


Fig. III.3: Schema unui electrolizor.

prin trecerea unei cantităţi de electricitate de 1 Faraday prin electrolitul MA (metal-anion), în compartimentul catodic se obţine:

1 echivalent-gram din cationul M^+ (descărcat pe electrod);

t_+ echivalenţi-gram din cationul M^+ (veniţi prin migraţie);

t_- echivalenţi-gram din anionul A^- (plecat prin migraţie),

deci: $(1 - t_+) = t_-$ echivalenţi-gram pierdere totală în privinţa cationilor M^+; t_- echivalenţi-gram pierdere totală în privinţa anionilor A^-.

Dacă nu s-ar manifesta fenomenul de migraţie, la trecerea prin sistem a 1 Faraday electricitate, pierderea totală de ioni M^+ ar fi de 1 echivalent-gram. Datorită fenomenului de

migraţie, au intrat în compartimentul catodic t_+ echivalenţi gram de cationi M^+, deci pierderea totală va fi mai mică, adică diferenţa dintre 1 echivalent-gram cationi M^+ descărcaţi şi t_+ echivalenţi-gram cationi M^+ veniţi prin migraţie; deci: $1 - t_+ = t_-$. Din anionul A^- s-au pierdut, prin migraţie, t_- echivalenţi-gram; aceasta reprezintă şi pierderea totală de anioni din spaţiul catodic.

Un raţionament similar va da pentru compartimentul anodic următorul bilanţ:

1 echivalent-gram din anionul A^- se va descărca pe anod;

t_- echivalenţi-gram din anionul A^- vor veni prin migraţie; t_+ echivalenţi-gram din cationul M^+ vor pleca prin migraţie, deci: $(1-t_-)=t_+$ echivalenţi-gram pierdere totală în privinţa anionului A^-; t_+ echivalenţi-gram pierdere totală în privinţa cationilor M^+.

Din acest bilanţ se observă că în cele două compartimente ale electrolizorului vor avea loc pierderi de concentraţie proporţionale cu numărul de transfer al ionului care părăseşte compartimentul considerat. Pierderea de concentraţie din fiecare compartiment poate fi calculată cu ajutorul unei determinări analitice de concentraţie şi cunoscînd volumul electrolitului din compartimentul respectiv.

Cantitatea totală de electricitate care a trecut prin electrolizor se determină cu ajutorul unui coulometru montat în serie.

Conform definiţiei, numerele de transfer rezultă din raportele:

$$t_+ = \frac{\text{scăderea concentraţiei anolitului (în echiv.gram)}}{\text{echivalenţi-gram descărcaţi în coulometru}} \qquad \text{(III.16)}$$

$$t_- = \frac{\text{scăderea concentraţiei catolitului (în echiv.gram)}}{\text{echivalenţi-gram descărcaţi în coulometru}} \quad \text{(III.17)}$$

Este suficient să se determine experimental unul din numerele de transfer; cel de al doilea rezultă din relaţia $t_+ + t_- = 1$. In cazul utilizării, în procesul de electroliză, a unui anod solubil, care se consumă în timpul trecerii curentului, în spaţiul anodic se observă nu o scădere de concentraţie ci o creştere. Aşa este cazul la electroliza unei soluţii de $AgNO_3$ cu electrozi de Ag: în spaţiul catodic va avea loc o pierdere de concentraţie prin reducerea ionilor Ag^+ şi migrarea ionilor NO_3^-, iar în spaţiul anodic, unde se acumulează ioni NO_3^-, se va produce o oxidare a anodului de argint, cu formarea de $AgNO_3$. Cantităţile, în echivalenţi-gram, de anioni şi cationi, deplasaţi dintr-un compartiment în altul depind, evident, de vitezele cu care se deplasează ionii, implicit de mobilităţile acestora şi vor fi proporţionale cu acestea. Astfel, se poate scrie:

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{u_+}{u_-} = \frac{p_a}{p_c} \quad \text{(III.18)}$$

(p_a, p_c = pierderea anionică, respectiv catodică).

Pierderea totală de substanţă, în compartimentul anodic şi respectiv catodic va fi egală cu 1 echivalent-gram, atunci cînd prin electrolizor va trece o cantitate de electricitate de 1 Faraday:

$$p_a + p_c = 1 \text{ echiv.g} \quad \text{(III.19)}$$

şi deasemenea, $t_+ + t_- = 1$.

Din relaţia (III.18) rezultă:

$\frac{t_+}{t_-} = \frac{p_a}{p_c}$ şi substituind pe t_+ prin $1-t_-$ obţinem: $\frac{1-t_-}{t_-} = \frac{p_a}{p_c}$

de unde:

$$t_- = \frac{p_c}{p_c + p_a} \qquad \text{(III.20)}$$

Analog:

$$t_+ = \frac{p_a}{p_a + p_c} \qquad \text{(III.21)}$$

Din aceste relaţii se observă că se pot determina numerele de transfer pe baza pierderilor de concentraţie în spaţiul anodic şi respectiv catodic.

Experimental, trecerea prin soluţia unui electrolizor a unei cantităţi de electricitate exact egală cu 1 F este o operaţie dificilă.

Dar, dacă prin soluţie se trece o cantitate de electricitate de M faraday, scăderea de concentraţie va fi proporţională cu p_c şi p_a, factorul de proporţionalitate fiind M; deci, putem scrie:

$$P_c = Mp_c = M_c \qquad \text{şi} \qquad P_a = Mp_a = M_a \qquad \text{(III.22)}$$

unde M_c şi M_a reprezintă cantitatea de electricitate, în faraday, corespunzătoare variaţiei de concentraţie anodică şi catodică.

In acest caz:

$$\frac{P_c}{P_a} = \frac{p_c}{p_a} = \frac{t_+}{t_-}$$

sau, potrivit relaţiilor (III.15) şi (III.18):

$$\frac{1 - t_+}{t_+} = \frac{p_c}{p_a} = \frac{P_c}{P_a} = \frac{M_c}{M_a} \text{ , de unde:}$$

$$t_+ = \frac{P_a}{P_c + P_a} = \frac{M_a}{M_c + M_a} \quad \text{şi} \quad t_- = \frac{P_c}{P_c + P_a} = \frac{M_c}{M_c + M_a} \qquad \text{(III.23)}$$

Se observă că utilizarea relaţiilor (III.23) nu implică determinarea ambelor valori P_c şi P_a deoarece suma $P_c + P_a$ repre-

zintă numărul de echivalenţi-gram de produşi de electroliză care s-au format pe fiecare electrod şi egală cu aşa numita "pierdere faradaycă", P_F, deci corespunzătoare numărului de faraday trecuţi prin electrolizor. Relaţiile (III.23) se pot scrie:

$$t_+ = \frac{P_a}{P_F} \quad ; \quad t_- = \frac{P_c}{P_F} \qquad \text{(III.24)}$$

Pierderea faradaycă se determină cuplînd un coulometru în serie cu electrolizorul şi determinînd cantitatea de electricitate trecută prin acesta.

Din relaţiile (III.24) rezultă că determinarea experimentală a numerelor de transport implică măsurarea unei variaţii de concentraţie în unul din compartimentele electrolizorului (anodic sau catodic) şi măsurarea cantităţii totale de electricitate care trece prin electrolizor sau determinarea cantităţii de substanţe electrotransformate la electrozi. In cazul în care la electrozi se formează gaze (H_2, O_2, Cl_2,...) procedeul descris este susceptibil de erori din cauza solubilităţii gazelor şi a faptului că degajarea bulelor de gaz provoacă agitarea soluţiei ionice şi deci modificarea concentraţiei acesteia în vecinătatea electrodului. Astfel, pentru determinarea numerelor de tramsfer în soluţii de cloruri alcaline se va folosi un anod confecţionat din argint şi care, împreună cu Cl_2 gazos, va forma AgCl sub forma unui depozit solid, insolubil; drept catod se va folosi un electrod din argint acoperit cu AgCl care se va reduce la argint metalic pe seama cationilor care se vor descărca aici.

Valorile mărimilor P_c şi P_a se obţin prin metode analitice determinînd variaţiile de concentraţie care au loc în compartimentele electrolizorului, în timpul electrolizei. Dispozitivul

experimemtal pentru efectuarea acestor determinări a fost imaginat de către Hitterf şi în variante perfecţionate este utilizat şi în prezemt.

Pe fig. III.4 este reprezentată schema de principiu a metodei Hittorf, aplicată pe un dispozitiv perfecţionat de Washburn. Dispozitivul Washburn este format dintr-un tub de sticlă, cu secţiune uniformă, modelat ca în fig. III.4, şi separat în trei compartimente cu ajutorul a două robinete cu secţiune egală cu a tubului principal. Electrozii metalici se aleg în funcţie de compoziţia soluţiei ionice care umple celula;astfel,în cazul unei soluţii de $AgNO_3$, anodul va fi format din argint iar catodul din argint acoperit electrochimic cu AgCl. După ce celula este umplută cu soluţia de cercetat, se efectuiază electroliza pînă cînd la electrozi se realizează o variaţie satisfăcătoare a concentraţiei soluţiei. Măsurarea cantităţii de electricitate se face cu ajutorul unui coulometru montat în serie. Vasul nu trebuie mişcat pentru a nu produce amestecarea soluţiilor ionice din cele două compartimente. După electroliză se închid cele două robinete şi astfel se izolează soluţiile din cele două compartimente, anodic şi catodic.

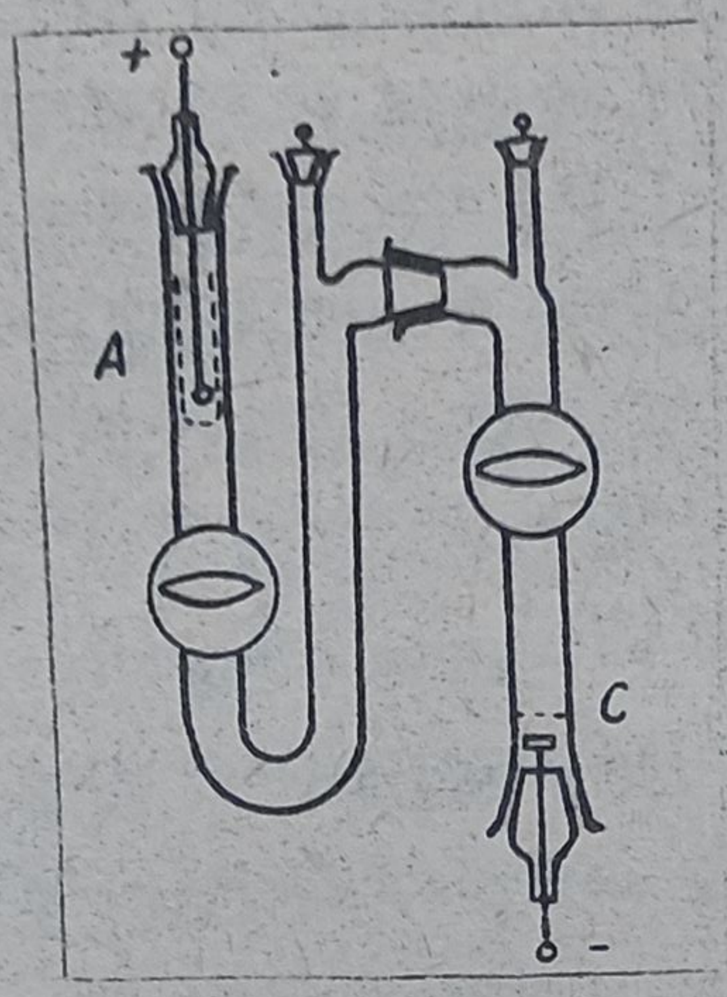


Fig. III.4: Principiul metodei Hittorf.

Se extrag probe de soluţie din vecinătatea electrozilor şi o probă de soluţie din compartimentul intermediar şi se analizează chimic. Dacă operaţia de electroliză a fost bine

efectuată, iar analizele chimice au fost corecte, dacă în timpul electrolizei nu au intervenit fenomene secundare, concentraţia soluţiei ionice în compartimentul intermediar trebuie să rămînă constantă.

Exemplu numeric: presupunînd că aparatul Hittorf este încărcat cu o soluţie de 0,1 molal $AgNO_3$ (0,1 moli $AgNO_3$ în 1000 g apă), prin trecerea curentului se vor depune la catodul unui coulometru montat în serie 0,2158 g Ag metalic. După electroliză se analizează 25 g din soluţia anodică şi se găseşte că aceasta conţine 0,5955 g $AgNO_3$. Soluţia din compartimentul intermediar nu a suferit nici-o modificare de concentraţie, ceea ce dovedeşte că procesul de electroliză a fost bine condus şi nu au intervenit fenomene secundare. Din aceste date se pot obţine valorile numerelor de transfer $t_{NO_3^-}$ şi t_{Ag^+}.

Soluţia iniţială de $AgNO_3$ a conţinut 0,1 x 169,9 = 16,99 g $AgNO_3$ în 1000 g apă, deci în 1016,99 g soluţie; deci, 25 g din soluţia iniţială conţine 24,58 g apă şi 0,002458 echiv.gram $AgNO_3$. După electroliză, 25 g anolit conţin 0,5955 g $AgNO_3$, adică 0,003505 echiv.gram $AgNO_3$. Se constată că în anolit există o creştere de 0,003505-0,002458 = 0,001047 echiv.g.$AgNO_3$. Prin soluţie a trecut o cantitate de electricitate egală cu 0,2158 : 107,88 = 0,002 F. Deci, numărul de transfer $t_{NO_3^-}$ = = 0,001047 : 0,02 = 0,523, iar prin diferenţă se obţine:

t_{Ag^+} = 1 - 0,523 = 0,477.

III.3.2.- Determinarea numerelor de transfer prin metoda suprafeţelor mobile

Această metodă este mai recentă şi asigură o mai mare precizie determinărilor în comparaţie cu metoda Hittorf, dar impune

o aparatură şi un mod de lucru mai pretenţios.

Considerînd un tub de sticlă în care sînt introduse două soluţii ionice, $C_1^+A^-$ şi $C_2^+A^-$ avînd un anion comun (ex. KCl şi $CdCl_2$), aceste soluţii pot forma, la zona de contact, o suprafaţă de contact netă. Dacă aceste soluţii sînt supuse apoi acţiunii unui cîmp electric, migraţia ionilor în acest cîmp va produce deplasarea suprafeţei de separare într-o anumită direcţie, iar dacă soluţiile ionice sînt selectate după anumite criterii, suprafaţa de separare va rămîne netă şi după deplasare.

Insemnînd cu V volumul în litri cuprins între cele două suprafeţe, la trecerea prin soluţie a unei cantităţi de electricitate de 1 F, numărul de echivalenţi-gram din specia ionică C_2^+ trecuţi prin planul de separare va fi: $V \times C_{C_2A}$, în care C_{C_2A} este concentraţia electrolitului C_2A în echivalenţi-gram la litru. In acest caz:

$$t_+ = V \times C_{C_2A} \qquad \text{(III.25)}$$

unde t_+ este numărul de transfer al cationului C_2^+.

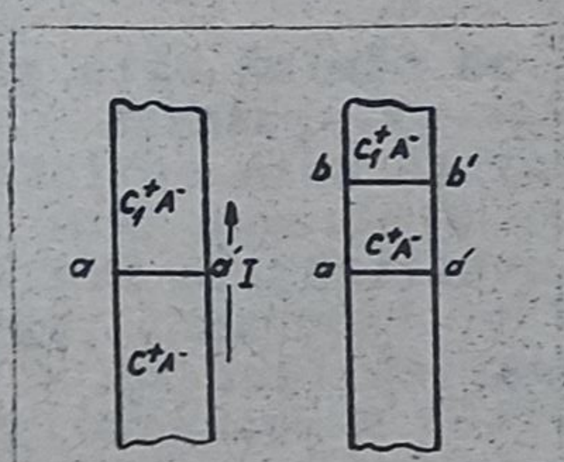


Fig. III.5: Schema metodei suprafeţelor mobile.

Dacă prin soluţie trece altă cantitate de electricitate, diferită de 1 F (de exemplu f coulombi), suprafaţa de separaţie va fi depăşită cu volumul v. Intre cantităţile de electricitate folosite şi volumele deplasate există relaţia :

$$\frac{v}{V} = \frac{f}{F} \qquad \text{(III.26)}$$

Eliminînd pe V din relaţia (III.26) se obţine:

$$t_+ = \frac{v \times C_{C_2A} \times F}{f} \qquad \text{(III.27)}$$

Dacă I este intensitatea curentului electric constant care străbate electrolitul din tub, atunci $f = I \times t$ (t =timpul în secunde);rezultă:

$$t_+ = \frac{v \times C_{C_2A} \times F}{I \times t} \cdot \qquad \text{(III.28)}$$

relaţie care exprimă principiul metodei "suprafeţelor mobile" de determinare a numerelor de transport. Determinarea devine mai comodă în următoarea variantă: într-un tub de o formă adecvată (fig. III.6) se introduc trei soluţii ionice diferite: soluţia de studiat, CA, plasată între alte două soluţii, C'A cu anion comun, şi CA' cu cation comun. Cele trei soluţii convenabil alese din punctul de vedere al compoziţiei şi densităţii,sînt introduse în tub în ordinea indicată şi vor prezenta suprafeţele de separare netă a şi b. Condiţia ca suprafeţele de separare să rămînă nete şi după electroliză este satisfăcută dacă între mobilităţile ionilor există inegalităţile: $u_{C'} < u_C$ şi respectiv $u_{A'} < u_A$,astfel ca ionii C' şi A' să nu depăşească ionii C, respectiv A,în zonele de separare a celor două soluţii.

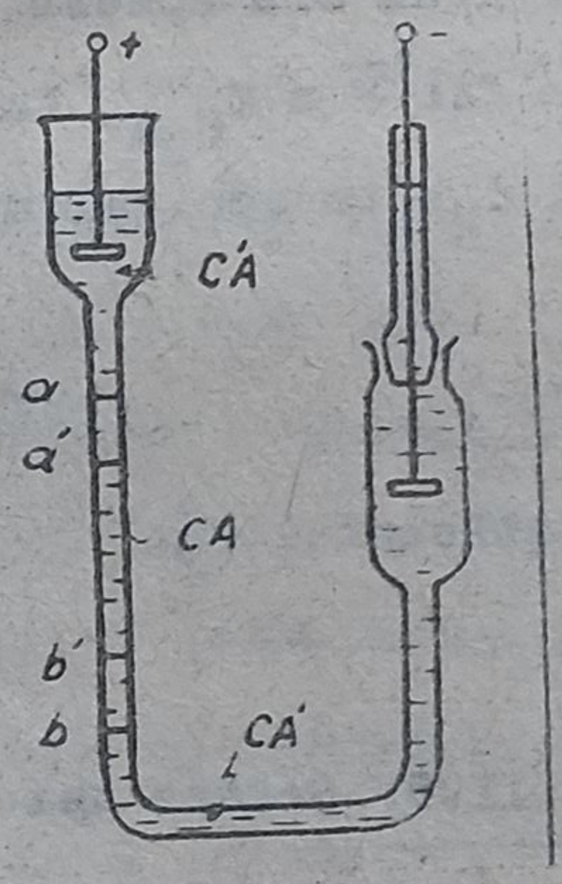


Fig. III.6: Determinarea experimentală a numerelor de transport prin metoda suprafeţelor mobile.

Sub acţiunea cîmpului electric aplicat electrozilor, suprafeţele de separare se vor deplasa concomitent cu migraţia ionilor ; astfel, suprafaţa de separare a va ajunge în poziţia

a', iar b în b'.

Distanţele aa' şi bb' cu care s-au deplasat suprafeţele de separare depind de mobilităţile ionilor C^+ şi A^- deoarece aceştia se deplasează sub influenţa unui gradient de potenţial uniform.

In consecinţă, numerele de transfer se pot exprima prin relaţiile:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{aa'}{aa' + bb'} \text{, respectiv: } t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{bb'}{aa' + bb'} \qquad \text{(III.29)}$$

Deci, determinarea numerelor de transfer constă în măsurarea deplasării celor două suprafeţe de separare mobile. Această măsurare se face comod dacă tubul folosit este gradat iar suprafeţele de separare sînt uşor observabile. Aceste suprafeţe se pot forma şi urmări cu o bună precizie în cazul soluţiilor colorate sau pe baza indicelui de refracţie diferit, în cazul soluţiilor incolore. Rezultatele obţinute prin această metodă depind de:

a.- construcţia aparatului, care trebuie să permită obţinerea unor suprafeţe nete între soluţiile ionice. Un astfel de aparat, construit de Mac Innes şi Brighton (fig. III.7)permite obţinerea unor suprafeţe iniţiale de separare foarte bine cu ajutorul a două discuri de sticlă D, care alunecă unul peste altul, închizînd sau stabilind legătura între cele două compartimente ale aparatului;

b.- utilizarea unor electroliţi convenabili aleşi (AC, A'C, AC'), în concentraţii anumite, astfel încît să se asigure o suprafaţă de separaţie netă şi uşor observabilă;

c.- corectia pentru deplasarea suprafeţei datorită varia-

ţiei de volum să fie cît mai mică.

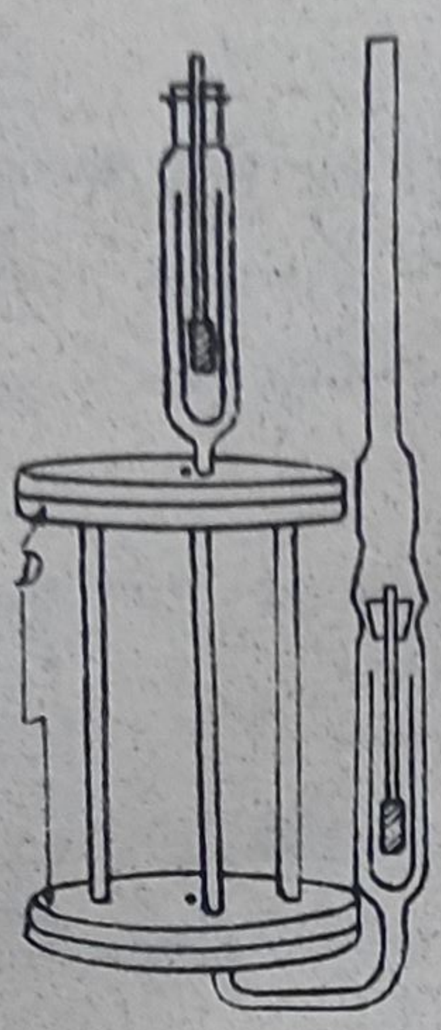


Fig. III.7: Aparatul Mac Innes şi Brighton.

Numărul de tramsfer al unui ion nu este o constantă;el variază cu natura electrolitului, cu temperatura, iar la temperatură constantă variază cu concentraţia şi tinde la o valoare limită, cînd comcentraţia este foarte mică.

In tabelul III.1 sînt indicate valorile cîtorva numere de tramsfer pentru diferiţi ioni, la temperaturi cuprinse între 5°-$45^{o}C$, pentru comcentraţii foarte mici ale soluţiei ionice, apropiate de concentraţie nulă.

Tabelul III.1: Numerele de transport pentru unii ioni în funcţie de temperatură, la concentraţii foarte mici

Ionul	Electro-litul	Numărul de transfer				
		$5^{o}C$	$15^{o}C$	$25^{o}C$	$35^{o}C$	$45^{o}C$
H^{+}	HCl	0,842	0,831	0,821	0,811	0,801
K^{+}	KCl	-	0,493	0,490	0,489	0,487
Ca^{2+}	$CaCl_2$	-	0,433	0,438	0,443	-
Cl^{-}	NaCl	-	0,607	0,604	0,600	0,596
Br^{-}	KBr	-	0,514	0,515	0,516	0,517

In fig. III.8 este reprezentată grafic variaţia numerelor de transport în funcţie de concentraţia electrolitului, la 25°.

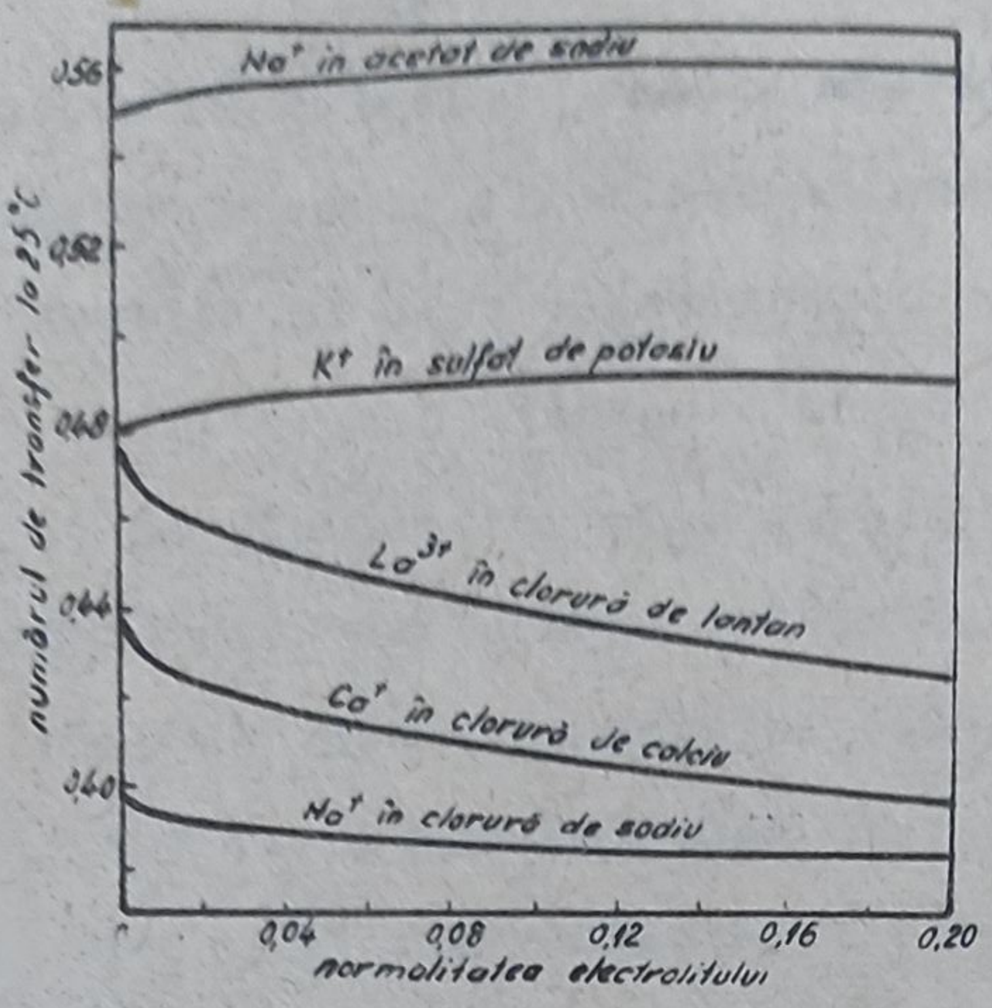


fig. III.8:

Variaţia numerelor de transport în funcţie de concentraţie.

III.3.3.- Transportul apei de către ioni

In metoda Hittorf, pentru determinarea numerelor de transport, se presupune că solventul (apa) nu participă la acest proces de transport. In realitate, datorită fenomenului de hidratare a ionilor, aceştia transportă un număr de molecule de apă, care comstitue sfera de hidratare a ionului. Faptul atrage după sine o variaţie a concentraţiei soluţiei ionice la electrozi şi va cauza o eroare în determinarea numerelor de transfer. Să considerăm un electrolit binar şi să presupunem că anionul transportă h_- moli apă pe fiecare echivalent gram de anioni, iar cationul transportă h_+ moli de apă pe fiecare echivalent-gram de cationi.

Transportul de apă, în semsul curentului electric, la trecerea unei cantităţi de electricitate de 1F, va fi:

$$X = t_+^R h_+ - t_-^R h_- \qquad \text{(III.30)}$$

t_+^R şi t_-^R fiind numerele de transport reale.

Relaţia dintre numerele de transport reale şi numerele de transport Hittorf este dată de:

$t_+^M = t_+^H + \frac{C}{55,5} \cdot X$ respectiv: $t_-^R = t_-^H + \frac{C}{55,5} \cdot X$ (III.31)

X putînd fi determinat după metoda Nernst, folosind un mediu de referinţă constituit dintr-un neelectrolit care nu participă la electroliză, dar a cărui concentraţie este influenţată de apa transportată de ioni.

CAPITOLUL IV:

CONDUCTIBILITATEA ELECTROLITILOR

IV.1.- Concepte de bază

Conductibilitatea electrolitică a diferitelor substanţe provine din convecţia microparticulelor încărcate electric, realizată prin deplasarea ordonată, relativă la corpul considerat, a unor purtători de sarcină (electroni, ioni atomici, ioni moleculari,...) sub acţiunea unor forţe de natură electrică (cîmp electric, $\bar{E}$) sau neelectrică (cîmp imprimat, $\bar{E}_i$).

Conductibilitatea electroliţilor se datoreşte deplasării ionilor prin soluţii sau topituri sub acţiunea unor diferenţe de potenţial aplicată între două puncte ale sistemului. Intensitatea curentului electric ce străbate electrolitul este proporţională cu diferenţa de potenţial aplicată, conform legii lui Ohm:

$$U = R\,I \qquad (IV.1)$$

Rezistenţa electrolitului este mare în raport cu rezistenţa circuitului electric (conductori, electrozi) de aceea, în cele mai multe cazuri, rezistenţa circuitului poate fi neglijată. Legea lui Ohm nu se verifică practic în toate sistemele electrochimice din cauza fenomenelor suplimentare care intervin odată cu trecerea curentului prin soluţia ionică (polarizarea electrozilor).

Trecerea curentului prin electrolit produce:

a/.- încălzirea electrolitului prin efect Joule, ceea ce determină o micşoare a rezistenţei acestuia în funcţie de temperatură;

b/.- producerea unor procese electrochimice la electrozi: formarea de filme izolatoare de oxizi, degajare de gaze, schimbarea concentraţiei electrolitului în vecinătatea electrozilor,

etc., fenomene care determină o variaţie aparentă a rezistenţei electrolitului şi modifică valoarea curentului. Toate aceste fenomene fac ca legea lui Ohm să nu se verifice în practică decît în anumite condiţii.

Legea lui Ohm se verifică pentru electroliţi dar nu se verifică la toate sistemele electrochimice (ansamblul electrozi, soluţie de electrolit).

In mod asemănător conductorilor metalici, rezistenţa soluţiilor ionice poate fi exprimată prin relaţia:

$$R = \rho \frac{l}{S} \qquad (IV.2)$$

în care R = rezistenţa comductorului ionic; l = lungimea conductorului electrolitic (distanţa dintre electrozi); S = secţiunea conductorului electrolitic, iar ρ = rezistenţa soluţiei ionice.

Valoarea rezistivităţii ρ depinde de natura electrolitului, de concentraţia soluţiei şi de temperatura acesteia.

Valoarea inversă rezistenţei soluţiei, G, se numeşte conductanţă şi se defineşte prin:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} \qquad (IV.3)$$

In sistemul internaţional de unităţi, SI, unitatea pentru conductanţă este Siemens (S). In practică se preferă şi pentru rezistivitate valoarea inversă acesteia, $1/\rho$, deoarece are aceleaşi caracteristici ca şi conductanţa. Mărimea $1/\rho$ se notează cu γ şi se numeşte conductanţă specifică sau conductivitate şi se defineşte prin:

$$\gamma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \qquad (IV.4)$$

iar dimensiunile acesteia sînt $\Omega^{-1} m^{-1}$ (sau Sm^{-1}). In tabelele uzuale de mărimi electrochimice, valorile lui γ sînt date în

$\Omega^{-1}cm^{-1}$.

Variaţia conductivităţii cu concentraţia ionilor din soluţie este foarte mare şi de aceea, pentru a putea compara conductivităţile diferiţilor electroliţi se folosesc mărimi ale conductivităţii care se referă la anumite cantităţi de electrolit, totdeauna aceleaşi, de exemplu 1 mol sau 1 echivalent-gram. Astfel se folosesc conductivitatea molară şi conductivitatea echivalentă care se referă la conductivitatea unei soluţii ionice ce conţine 1 mol, respectiv 1 echivalent-gram de electrolit complet disociat. Intre conductivitatea molară sau echivalentă şi conductivitate există relaţia:

$$\Lambda_m = \gamma V_m = \frac{10^3 \gamma}{C_m} \text{ ,respectiv } \Lambda_e = \gamma V_e = \frac{10^3 \gamma}{C_e} \quad \text{(IV.5)}$$

în care C_m şi C_e sînt concentraţiile soluţiilor electrolitului în $mol.l^{-1}$, respectiv în echivalenţi-gram.l^{-1}. Dimensiunile pentru Λ_m şi Λ_e sînt $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$, respectiv $\Omega^{-1}cm^2val^{-1}$.

IV.2.- Variaţia conductivităţii cu concentraţia

Atît conductivitatea γ, cît şi conductivitatea molară, Λ_m şi cea echivalentă, Λ_e, variază simţitor cu concentraţia soluţiei.

Conductivitatea soluţiilor de electroliţi creşte concomitent cu creşterea concentraţiei soluţiei, trece printr-un maxim, apoi scade.

Concentraţia pentru care conductivitatea este maximă depinde de natura electrolitului; aproape în toate cazurile acest maxim apare la concentraţii destul de mari ale soluţiei ionice (aşa de exemplu, pentru H_2SO_4 şi KOH, maximul apare la concentraţia de 6, respectiv 8 echivalenţi-gram.l^{-1}).

Fenomenul poate fi explicat ţinînd seama de natura electrolitului, varieţia gradului de disociere cu concentraţia şi de interacţiunile dintre ioni. La concentraţii mici, în volumul unitar (1 cm^3) la care se referă valoarea conductivităţii γ, există un număr mic de ioni capabili să participe la conducerea curentului electric. Pe măsura creşterii concentraţiei (volumul soluţiei rămînînd acelaşi, 1 cm^3), numărul ionilor creşte şi în consecinţă conductivitatea γ va creşte. La concentraţii foarte mari însă creşte acţiunea electrostatică interionică, ceea ce determină o micşorare a conductivităţii cu cît concentraţia este mai mare iar distanţa dintre ioni este mai mică. Atîta timp cît numărul ionilor liberi, capabili să conducă curentul creşte concomitent cu concentraţia, va creşte şi conductivitatea soluţiei. Cînd interacţiunile dintre ioni capătă valori importante, conductivitatea scade.

Variaţia conductivităţii cu concentraţia este indicată pe fig. (IV.1) pentru cîţiva electroliţi slabi şi tari.

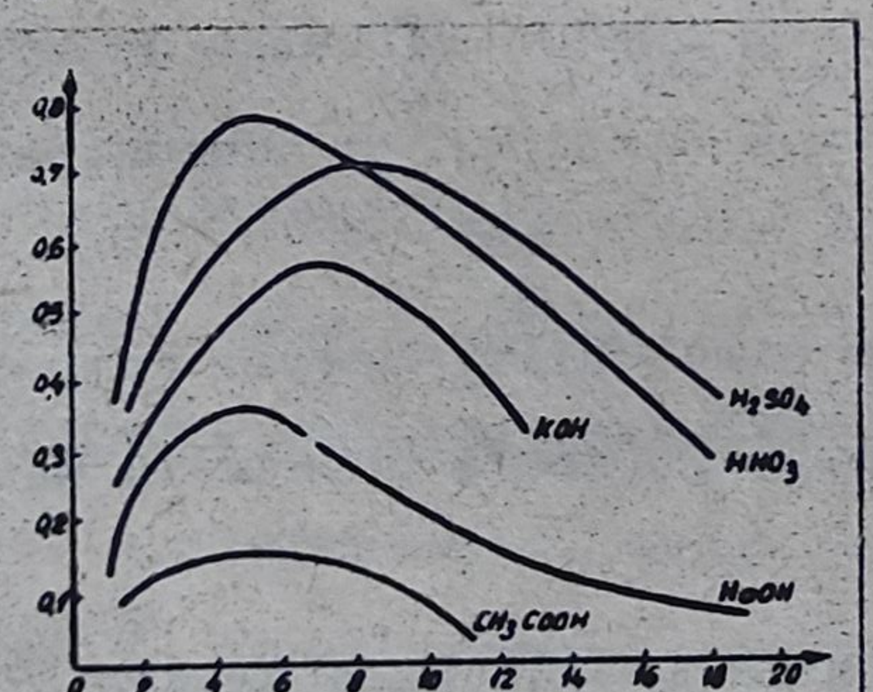


Fig. IV.1: Variaţia conductivităţii cu concentraţia.

Din figură se observă că la concentraţii mici variaţia conductivităţii cu concentraţia pe o mare porţiune a curbei este aproximativ liniară.

Pe fig. IV.2 este indicată variaţia conductivităţii cîtorva soluţii de electroliţi la concentraţii foarte mici, pentru

care variaţia conductivităţii cu concentraţia este aproape liniară.

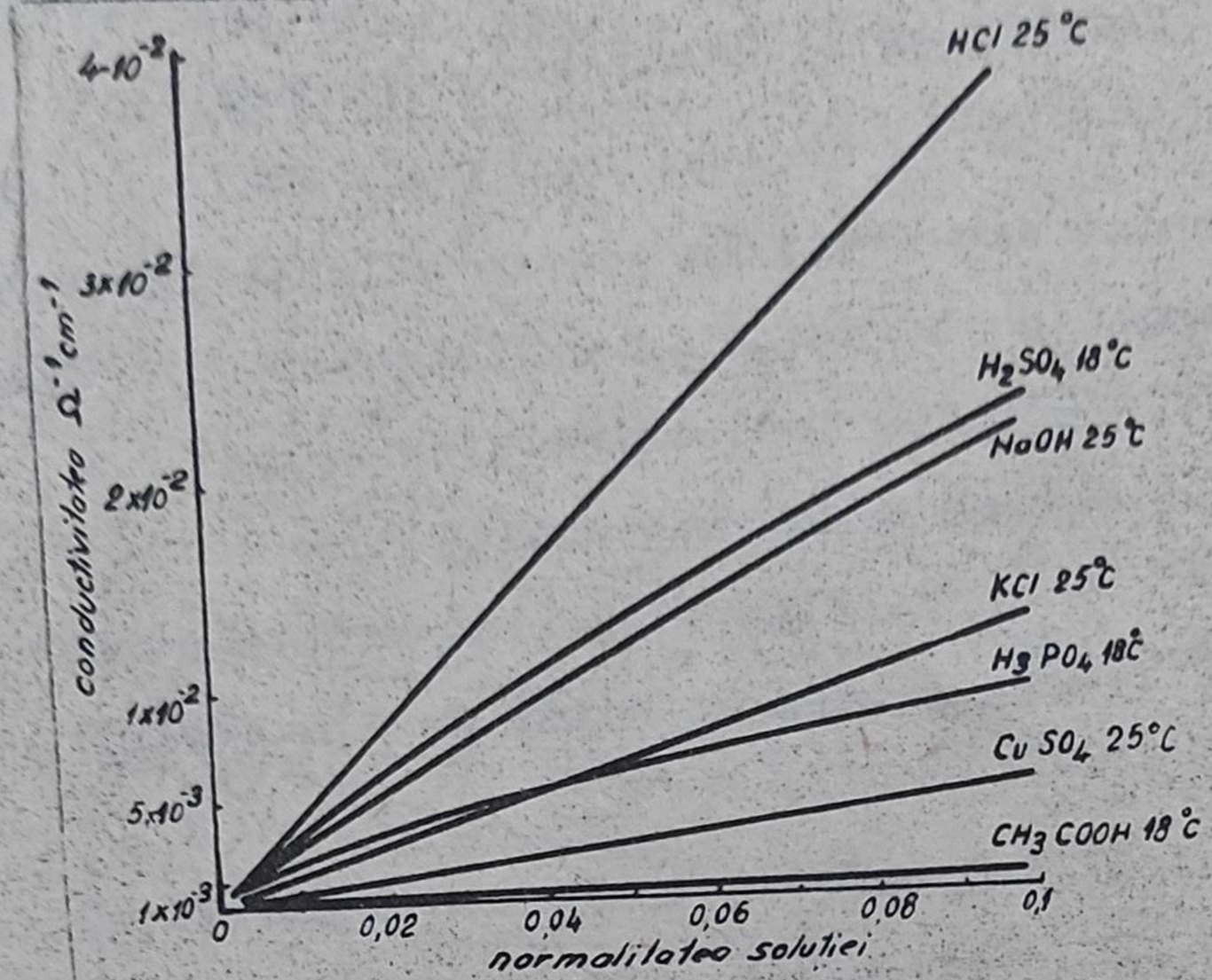


Fig. IV.2: Variaţia conductivităţii la concentraţii foarte mici.

Conductivitatea molară şi conductivitatea echivalentă variază, deasemenea, cu concentraţia soluţiei ionice. Cu cît concentraţia soluţiei scade, cu atît valorile acestor conductivităţi cresc, ajungînd la valori constante pentru diluţie infinită. Deoarece conductivitatea echivalentă se referă la o cantitate anumită de electrolit solvit într-un volum V, conductivitatea va depinde de volumul soluţiei de electrolit care conţine um echivalent-gram de substanţă, implicit va depinde de concentraţia soluţiei şi de mărimea interacţiunilor ionice.In soluţii comcentrate, deşi numărul ionilor este destul de mare, interacţiunile ionice sînt foarte puternice în cazul electroliţilor tari, ceea ce are drept rezultat o micşorare a conductivităţii. La diluţii mai mari aceste interacţiuni se diminuează considerabil, ceea ce conferă ionilor o mobilitate sporită.

In cazul electroliţilor slabi, la diluţii mai mari disocierea este mai avansată şi în consecinţă şi pentru acest tip

de electroliţi conductivitatea va creşte. La diluţii foarte mari (diluţie imfinită), disocierea este totală deci numărul de ioni care iau parte efectivă la conducerea curentului electric este egal cu numărul total de ioni conţinuţi într-un echivalent-gram de electrolit dizolvat; în aceste soluţii interacţiunile ionice sînt neglijabile datorită distanţelor mari dintre aceştia. La diluţii infinite conductivitatea soluţiilor ionice atinge o valoare maximă constantă numită "conductivitate echivalentă limită", Λ_o. Pe fig. IV.2 sînt redate conductivităţile echivalente limită pentru un număr de electroliţi, la 25°.

In tabelul IV.1 sînt indicate valorile conductivităţii echivalente limită pentru cîţiva electroliţi tari şi slabi, la 25°.

Tabelul IV.1:

Conductibilitatea Λ_o pentru cîţiva electroliţi, la 25°C

Electrolitul	$\Lambda_o(\Omega^{-1}cm^2 val^{-1})$
KCl	149,82
NaCl	126,42
HCl	426,16
NaOH	248,11
KOH	271,52
$AgNO_3$	133,32
CH_3COOH	390,72

Conductivitatea echivalentă limită poate fi aproximativ determinată prin extrapolarea valorilor experimentale ale conductivităţilor echivalente la diluţii mari. In cazul electroliţilor tari, conductivitatea echivalentă poate fi calculată cu ajutorul relaţiei empirice a lui Kohlraush: $\Lambda_c = \Lambda_o - a\sqrt{c}$ (IV.6)

Im fig. IV.3, care reprezintă variaţia conductivităţii echivalente în funcţie de rădăcina pătrată a normalităţii soluţiei, se observă că pentru electroliţii tari formula lui Kohlraush se verifică cu o precizie satisfăcătoare.

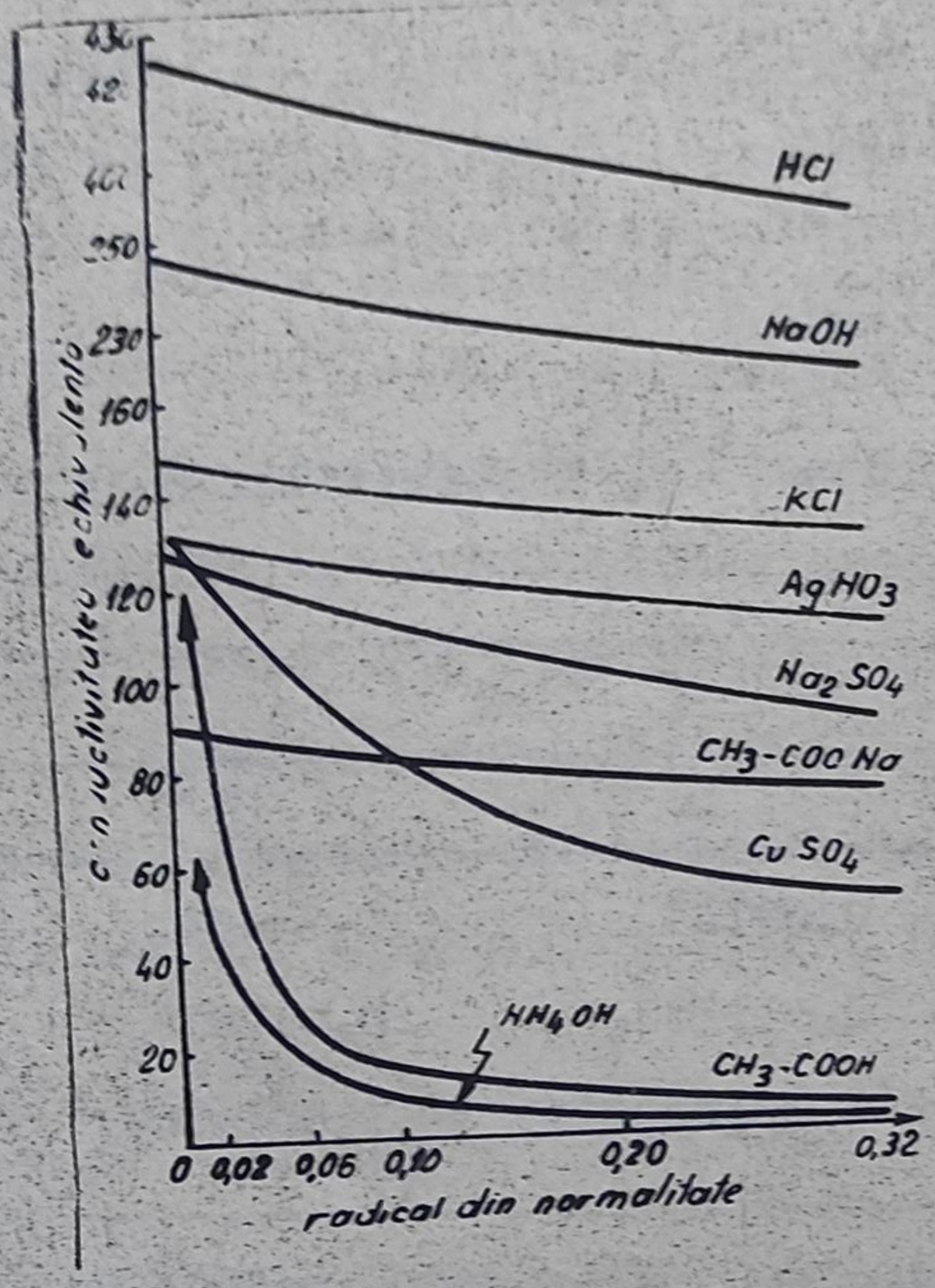


Fig. IV.3: Variaţia conductivităţii echivalente în funcţie de rădăcina pătrată a normalităţii soluţiei.

IV.3.- Determinarea experimentală a conductivităţii

Din relaţia $\gamma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$ se observă că pentru l = = 1 cm şi S = 1 cm^2, determinarea conductivităţii se reduce la măsurarea rezistenţei soluţiei cuprinse între electrozi. Deoarece realizarea unei celule de conductivitate cu o geometrie riguroasă impusă implică dificultăţi deosebite, în practică se folosesc vase de conductibilitate cu o geometrie oarecare al căror raport l/S (numit "constanta vasului") se determină cu ajutorul unor soluţii de etalonare. Notînd raportul $\frac{l}{S} = C_v$ mărimea C_v, indiferent de valorile lui l şi S, poate fi determinată printr-o măsurare experimentală a rezistenţei unei soluţii etalon avînd conductivitatea γ cunoscută la temperatura la care se efectuează măsurarea rezistenţei; deci:

$$C_v = \gamma_{et} * R_{et} \qquad (IV.7)$$

Valoarea C_v odată determinată rămîne neschimbată mult timp cu condiţia ca şi geometria vasului să nu se modifice. Pentru determinarea constantei vasului se folosesc soluţii de KCl de concentraţie dată (de regulă 0,1 normal). In tabelul IV.2 sînt indicate conductivităţile γ pentru soluţiile de KCl curent folosite pentru determinarea experimentală a constantei vaselor de conductibilitate.

Tabelul IV.2:

Conductivitatea, γ, a soluţiilor de KCl folosite pentru etalonarea vaselor de conductibilitate

Conc. soluţiei.	γ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$) 0°C	18°C	25°C
1,00 N	$0,06517_6$	$0,09783_8$	$0,11134_2$
0,10 N	$0,007137_9$	$0,011166_7$	$0,012858_0$
0,01 N	$0,0007736_4$	$0,00122_0$	$0,0014087_7$

Măsurarea rezistenţei soluţiei ionice de cercetat se face cu ajutorul unei punţi Kohlrausch (care utilizează curent alternativ), pentru a evita fenomenele de electroliză şi polarizare, ceea ce ar modifica rezistenţa soluţiei ionice cercetate chiar în timpul măsurării.

Schema de principiu a unei astfel de punţi este redată în fig. IV.4

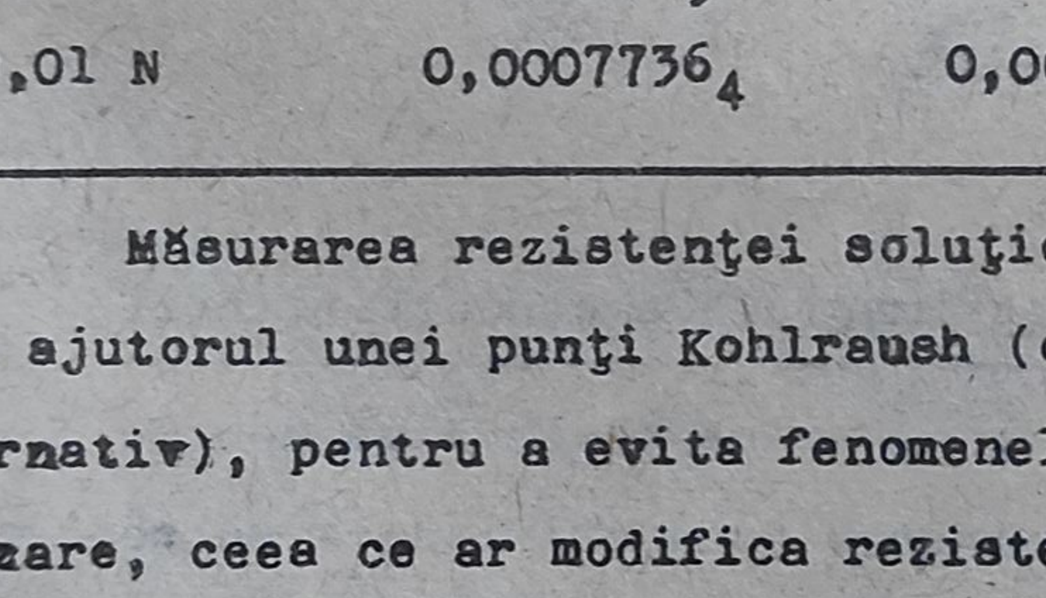


Fig. IV.4: Schema unei punţi de conductibilitate.

Puntea funcţionează în regim echilibrat, adică pentru $I_d = 0$, folosind în diagonala DC un indicator de nul pentru curent alternativ. Pe fig IV.4, R_{sol} reprezintă rezistenţa soluţiei ionice cercetate, Rc o rezistenţă de comparaţie (în decade), R_1 şi R_2 rezistenţele segmentelor de fir potenţiometric BC respectiv CA.

Pentru aflarea echilibrului punţii, adică pentru ca I_d să fie nul se procedează astfel: se fixează cursorul C pe firul potenţiometric astfel încît $R_1/R_2 = 1$, apoi se variază valoarea lui R_c pînă cînd devine aproximativ egală cu R_{sol} (în limita posibilităţilor comstructive).

In final, se modifică uşor poziţia cursorului C astfel ca prin diagonala DC curentul de diagonală I_d să fie nul(sau cît mai mic cu putinţă). Deci, la echilibru:

$$\frac{R_{sol}}{R_2} = \frac{R_c}{R_1}, \text{ de unde: } R_{sol} = R_c \frac{R_2}{R_1} .$$

Teoria funcţionării punţilor alimentate cu curent alternativ arată că există condiţii destul de complicate pentru determinarea riguroasă a rezistenţei electrolitului deoarece în acest caz intervine un efect capacitativ şi unul inductiv din elementele constitutive ale punţii astfel încît avem de-a face cu impedanţe şi nu cu rezistenţe pur ohmice. Pentru acest motiv, în schema redată în fig. IV.4, pe ramura DB s-a montat, în paralel, şi o capacitate variabilă, pentru a realiza o impedanţă de acelaşi tip cu impedanţa formată de vasul de conductivitate din ramura AD. In practică se folosesc multe variante ale punţii Kolhraush cu performanţe şi precizii diferite, cu alimentare în curent alternativ cu frecvenţe cuprinse între 50-2000 Hz şi folosind diferite instrumente de zero pe diagonală DC. Deasemenea, se folosesc dispozitive de măsură cu citire

directă, schema bloc a unui astfel de aparat fiind indicată în fig. IV.5

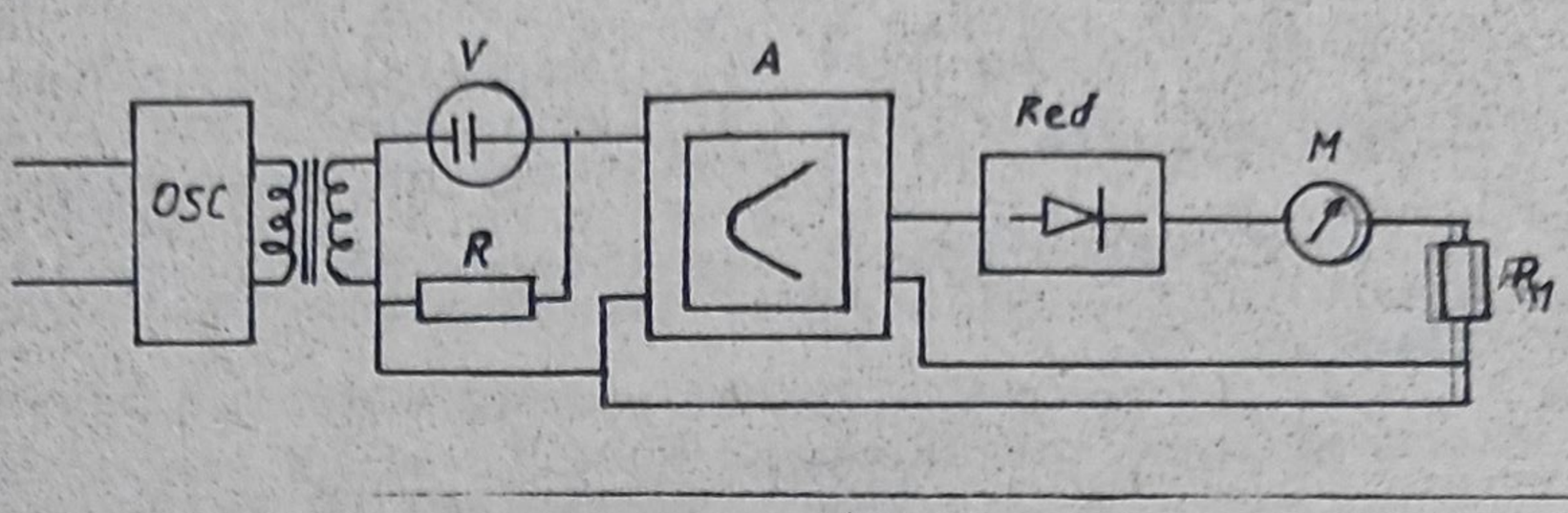


Fig. IV.5: Schema unei punţi de conductibilitate cu citire directă.

Alimentarea acestui dispozitiv se face printr-un oscilator electronic, printr-un transformator cuplat, cu celula de conductivitate care are, în serie, o rezistenţă R. Căderea de tensiune la capetele rezistenţei R se aplică la intrarea amplificatorului A cu reacţie negativă. In circuitul de ieşire a amplificatorului se găseşte un sistem de redresare (Red) şi instrumentul de măsură M. Dacă în celula de conductivitate V se introduc soluţii cu rezistenţe diferite, semnalul la intrarea și ieșirea lui A va fi diferit. Instrumentul de măsură M are scala etalonată direct în Siemens, deci va măsura direct $1/R_{sol}$.

CELULE DE CONDUCTIBILITATE

Pentru măsurarea conductibilităţii soluţiilor ionice se folosesc celule (vase) de conductibilitate confecţionate din sticlă greu solubilă, prevăzute cu electrozi din platină acoperiţi, pe cale electrolitică, cu un strat fin dar compact de platină fin divizată (negru de platină). Platinarea electrozilor are ca efect mărirea considerabilă a valorii secţiunii S din relaţia de definire a "constantei vasului": $C_v = l/S$, precum şi micşorarea efectelor de polarizare şi a efectului capacitativ indus în puntea Kohlrausch. Există numeroase vase de conductivitate, adaptate diferitelor scopuri pentru care sînt utilizate şi pentru diferite valori ale rezistenţei soluţiei măsurate.

Astfel, există"celule de umplere" (fig. IV.6,a), cele mai des folosite; apoi "celule de imersie" (fig.IV.6,b) şi "celule de curgere"(fig.IV.6,c), acestea din urmă putînd fi termostatate (fig.IV.6,d). Primele trei tipuri de celule sînt folosite curent în practica conductometrică; ultima, fiind prevăzută cu două perechi de electrozi poate fi folosită astfel: cînd soluţia cercetată posedă o rezistenţă mare se foloseşte una din perechile de electrozi paraleli; cînd soluţia are rezistenţă mică se foloseşte cîte un electrod din fiecare pereche, în diagonală.

Fig. IV.6: Celule de conductibilitate.

Deoarece conductivităţile electroliţilor pot varia în limite destul de largi, pentru acoperirea întregului domeniu de rezistenţe se construiesc celule cu diferite geometrii. Alegerea geometriei şi dimensiunilor unei celule de conductibilitate (sub aspectul valorii "constantei" C_v) depinde de rezistenţa soluţiei ionice cercetate. Aceasta, la rîndul ei, depinde de natura substanţei ionice, de concentraţia şi temperatura soluţiei, de natura solventului. Pentru soluţii cu rezistenţe mici se va alege o celulă cu electrozi depărtaţi (l mare) şi cu suprafaţă S mică, ca în fig. IV.6,a. Pentru

soluţii cu rezistenţă mare se va alege o celulă cu suprafaţă S mare a electrozilor apropiaţi între ei (l mic). Cu ajutorul a trei celule de conductibilitate cu geometrii diferite se poate acoperi satisfăcător întreg domeniul de rezistenţe manifestate de soluţiile ionice uzuale.

Dimensiunile şi forma celulei de conductibilitate influenţează considerabil "constanta celulei", precum şi efectele pe care celula le induce în circuitul alternativ al punţii Kolhrausch.

Principalul efect indus de geometria celulei este efectul capacitativ, indicat schematic în fig. IV.7,a, efect datorat diverselor capacităţi parazite care apar între conductorii metalici ai celulei, precum şi între aceştia şi soluţie.

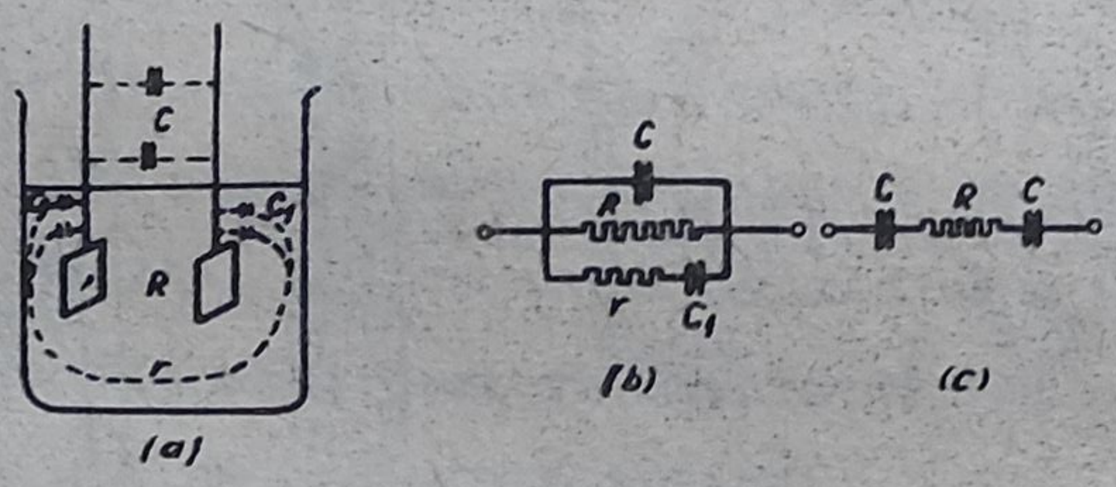


Fig. IV.7: Circuitele echivalente ale celulelor de conductibilitate.

Aceste capacităţi parazite pot fi asimilate unor circuite echivalente de forma indicată în fig. IV.7,b şi IV.7,c. Apariţia acestor capacităţi îngreuiază obţinerea echilibrării punţii de conductibilitate, ceea ce impune introducerea unei capacităţi variabile în ramura alăturată (vezi fig.IV.4)pentru a crea aici o impedanţă de acelaşi tip cu cea creeată de celula de conductibilitate. Deoarece efectul capacitativ este funcţie de frecvenţa curentului alternativ folosit pentru alimentarea punţii, capacitatea introdusă în ramura alăturată vasului

de conductibilitate trebuie să fie variabilă în limite destul de mari (este indicată folosirea unei cutii de capacităţi, în decade, cu valoarea maximă de circa 1 μF).

IV.4.- Variaţia comductibilităţii cu temperatura

Conductibilitatea soluţiilor ionice depinde de temperatură şi variază destul de mult în funcţie de aceasta şi anume circa 2% pentru fiecare grad. Din acest motiv măsurătorile conductometrice trebuie efectuate la temperatură constantă; astfel, pentru o termostatare cu o precizie de $\pm$ 0,1°, eroarea determinării conductanţei este de circa 0,2%. Termostatarea se poate efectua fie în băi cu apă, fie în băi cu ulei, care asigură şi un bun izolament electric împiedicînd scurgerile de curent pe suprafaţa celulei.

Conductivitatea soluţiilor ionice variază cu temperatura după o funcţie de forma:

$$\gamma_t = \gamma_0 (1 + \alpha t + \beta t^2) \qquad \text{(IV.8)}$$

în care γ_t = conductivitatea soluţiei ionice la temperatura t°C; γ_0 = conductivitatea soluţiei ionice la temperatura 0°C; α şi β = constante care depind de natura electrolitului. Conductivitatea echivalentă variază cu temperatura după o funcţie de forma:

$$\Lambda_t = \Lambda_{18} \left[1 + K(t - 18) \right] \qquad \text{(IV.9)}$$

în care Λ_t, Λ_{18} = conductivitatea echivalentă la temperatura t°C, respectiv la 18°C; K = coeficient de temperatură putînd fi determinat prin măsurarea lui Λ la 18°C şi la alte cîteva temperaturi.

Din relaţia (IV.9), rezultă:

$$\frac{\Lambda_t}{\Lambda_{18}} = 1 + K(t - 18) \; ; \qquad K = (\frac{\Lambda_t}{\Lambda_{18}} - 1)\frac{1}{t - 18}$$

$$K = (\frac{\Lambda_t - \Lambda_{18}}{\Lambda_{18}})\frac{1}{t - 18} \; ; (t > 18^{\circ}C)$$

IV.5.- Legea migrării independente a ionilor

Comparînd conductivităţile echivalente limită, Λ_o, pentru diferiţi *electroliţi* care posedă un ion comun, se constată că diferenţa de conductivitate este constantă, indiferent de natura ionilor necomuni.

In tabelul IV.3 sînt indicate valorile conductivităţilor echivalente limită (Λ_o) şi diferenţele acestora pentru ionii K^+, Na^+, respectiv Cl^- şi NO_3^- .

Tabelul IV.3: Valorile Λ_o şi $\Lambda_o - \Lambda'_o$ pentru ionii K^+, Na^+ şi Cl^-, NO_3^-

Electrolitul	Λ_o	Electrolitul	Λ'_o	$\Lambda_o - \Lambda'_o$
KCl	130,10	NaCl	108,99	21,11
KNO_3	126,50	$NaNO_3$	105,33	21,17
K_2SO_4	133,00	Na_2SO_4	111,90	21,10
LiCl	98,88	$LiNO_3$	95,18	3,70
NaCl	108,99	$NaNO_3$	105,33	3,66

Din acest tabel se constată că diferenţele între conductibilităţile echivalente limită pentru fiecare pereche de ioni sînt independente de ionul cu care se combină. Această observaţie a condus la formularea legii cunoscută sub numele de "legea migrării independente a ionilor" enunţată de Kohlrausch.

Conductivitatea echivalentă limită este suma a doi termeni care, pentru anumite condiţii de solvent şi temperatură, sînt caracteristici unul pentru anion şi unul pentru cation. Cei doi termeni ai conductivităţii echivalente limită sînt numiţi "conductivităţi ionice limită". Legea poate fi exprimată astfel:

$$\Lambda_0 = \Lambda_{0,+} + \Lambda_{0,-} \qquad \text{(IV.10)}$$

Cunoscînd conductivităţile echivalente limită ale ionilor se pot calcula conductivităţile echivalente limită ale electroliţilor slabi.

Procedeul obişnuit de determinare a conductivităţii echivalente la diluţii mari şi extrapolarea prin diluţii infinite nu este aplicabil în cazul electroliţilor slabi care, la diluţii mari, manifestă o conductivitate foarte mică, ceea ce face dificilă o măsurare exactă a rezistenţei. Aceleaşi rezultate nesigure se obţin şi în cazul sărurilor puţin solubile deoarece domeniul de măsurare a conductivităţii este limitat de solubilitatea mică a sării. In aceste cazuri conductivitatea echivalentă limită se poate calcula din valorile $\Lambda_{0,+}$ şi $\Lambda_{0,-}$ sau utilizînd un artificiu. Conductivitatea echivalentă limită Λ_0 pentru acidul acetic se poate determina din relaţia:

$$\Lambda_{0,CH_3COOH} = \Lambda_{0,H^+} + \Lambda_{0,CH_3COO^-}$$

dar mai poate fi determinată şi din conductivităţile echivalente limită ale acidului clorhidric, acetatului de sodiu şi clorurii de sodiu, toţi trei electroliţi tari, pentru care măsurătorile de conductivitate se fac mai precis la diluţii mari; astfel:

$$\Lambda_{0,CH_3-COOH} = \Lambda_{0,HCl} + \Lambda_{0,CH\ COONa} - \Lambda_{0,NaCl}$$

Aplicînd "legea migrării independente" pentru fiecare electrolit în parte va rezulta:

$$\Lambda_{0,CH_3COOH} = \Lambda_{0,H^+} + \Lambda_{0,Cl^-} + \Lambda_{0,CH_3COO^-} + \Lambda_{0,Na^+}$$

$$-\Lambda_{0,Na^+} - \Lambda_{0,Cl^-} = \Lambda_{0,H^+} + \Lambda_{0,CH_3COO^-}$$

IV.6.- Relaţii între conductivitatea echivalentă şi gradul de disociere

Să considerăm un volum de soluţie care conţine 1 mol de substanţă solvită (acid, bază sau sare), introdus într-o celulă de conductivitate cu distanţa dintre electrozi egală cu 1 cm iar suprafaţa electrozilor suficient de mare încît întreg volumul care conţine 1 mol de substanţă să fie curpins între electrozi (fig. IV.8). Dacă între electrozi se aplică o diferenţă de potenţial de 1 volt curentul care trece prin celulă este numeric egal cu conductivitatea molară a soluţiei, Λ_m.

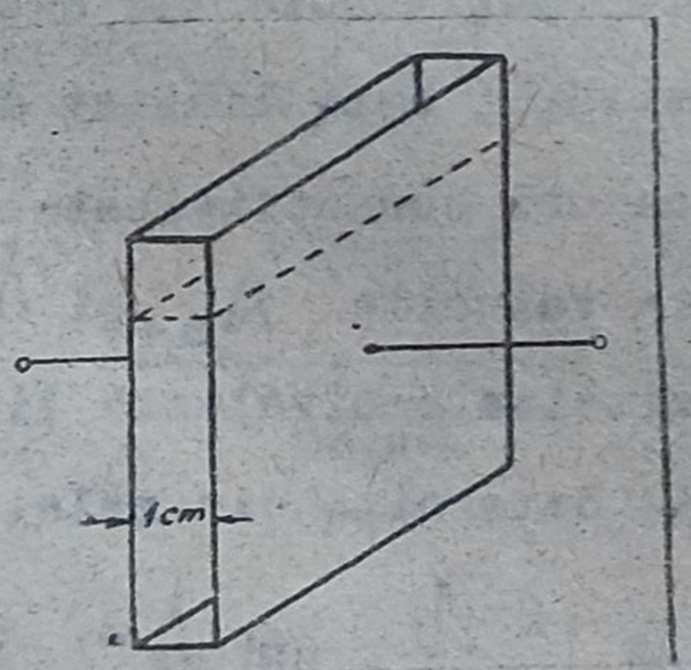


Fig. IV.8: Determinarea conductibilităţii echivalente, Λ, cu ajutorul unei celule de conductibilitate ipotetice.

Această conductivitate depinde de trei factori: de concentraţia ionilor, de sarcina lor electrică şi de mobilitatea lor în soluţie. Sarcina ionilor poate fi exprimată prin produsul ez. Considerînd mobilităţile egale cu u_1, u_2, u_3 ..., iar numărul speciilor ionice din soluţie egal cu n_1, n_2, n_3 ... ..., conductivitatea molară poate fi exprimată sub forma:

$$\Lambda_m = n_1 u_1 z_1 e + n_2 u_2 z_2 e + \ldots \qquad (IV.11)$$

Prin disocierea a N molecule conţinute într-un mol de substanţă ionizabilă, vor rezulta $\nu_+ N$ ioni pozitivi şi $\nu_- N$ ioni negativi, considerînd că ionogenul conţine ν_+ ioni pozitivi şi respectiv ν_- ioni negativi în molecula lui.

In cazul unei disocieri totale, conductivitatea molară a soluţiei obţinute va fi:

$$\Lambda_m = N.e.\left(\nu_+ z_+ u_+ + \nu_- z_- u_-\right) \qquad (IV.12)$$

In cazul unei disocieri incomplete, α fiind gradul de disociere, conductivitatea molară devine:

$$\Lambda_m = N e \alpha \left(\nu_+ z_+ u_+ + \nu_- z_- u_-\right) \qquad (IV.13)$$

sau:

$$\Lambda_m = F \alpha \left(\nu_+ z_+ u_+ + \nu_- z_- u_-\right)$$

deoarece produsul Ne este egal cu F.

Soluţia ionică este neutră din punct de vedere electric, deci numărul sarcinilor negative este egal cu cel al sarcinilor pozitive, încît:

$$N \alpha \nu_+ z_+ = N \alpha \nu_- z_- \qquad (IV.14)$$

şi deoarece:

$$|\nu_+ z_+| = |\nu_- z_-| \qquad (IV.15)$$

rezultă:

$$\Lambda_m = \nu z \Lambda \qquad (IV.16)$$

în care, pentru un electrolit binar, Λ este dat de relaţia:

$$\Lambda = F \alpha (u_+ + u_-) \qquad (IV.17)$$

Deci, conform "legii migrării independente", avem:

$$\Lambda_+ = F \alpha u_+ \quad \text{şi respectiv} \quad \Lambda_- = F \alpha u_- \qquad (IV.18)$$

După o propunere a lui S.Arrhenius, gradul de disociere poate fi calculat pe baza conductivităţilor Λ şi Λ_o ale soluţiei ionice, astfel:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_o} \qquad (IV.19)$$

Λ putînd fi determinat prin măsurători conductometrice la o

diluţie oarecare, iar Λ_o la o diluţie foarte înaintată. Cum determinările de conductibilitate la diluţie foarte mare ridică unele greutăţi, Λ_o poate fi determinat prin extrapolarea valorilor obţinute la diluţii mai mici, pe baza unei relaţii empirice. Valoarea lui α calculată cu ajutorul relaţiei (IV.19) nu corespunde întotdeauna valorii reale. Relaţia empirică se bazează pe ipoteza că mobilităţile ionice nu depind de concentraţia ionilor respectivi şi că rămîn constante pînă la diluţii practic infinite. In acest caz, α ar rezulta din raportul:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_o} = \frac{F\alpha(U_+ + U_-)}{F(U_+ + U_-)} \qquad \text{(IV.20)}$$

In realitate, mobilităţile ionilor variază invers proporţional cu vîscozitatea soluţiei, încît conductivitatea echivalentă Λ trebuie exprimată sub forma:

$$\Lambda = \frac{\alpha F(U_+ + U_-)\eta}{\eta_s} \qquad \text{(IV.21)}$$

(η = viscozitatea solventului; η_s = viscozitatea soluţiei); în consecinţă, α va fi dat de raportul:

$$\alpha = \frac{\Lambda \eta_s}{\Lambda_o \eta} \qquad \text{(IV.22)}$$

Ţinînd seama de faptul că şi mobilităţile depind de concentraţie, relaţia (IV.20) ar trebui exprimată sub forma:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_o} = \frac{F\alpha(U_+ + U_-)}{F(U_{o,+} + U_{o,-})} \qquad \text{(IV.23)}$$

în care $U_{o,+}$ şi $U_{o,-}$ reprezintă mobilităţi ionice la diluţie infinită.

Evident, rezultă că valorile gradului de disociere α, determinate pe această cale, se apropie de valorile reale în măsura în care mobilităţile la diluţia oarecare şi respectiv

la diluţia infinită diferă cît mai puţin între ele. Cu aproximaţie, relaţia (IV.22) se aplică bine la soluţiile electroliţilor slabi; în cazul soluţiilor electroliţilor tari, acest raport este, mai corect, denumit "raport de conductivităţi" şi indică cu cît diferă conductivitatea echivalentă Λ de conductivitatea echivalentă limită, Λ_o, dar nu exprimă exact gradul de disociere.

IV.7.- Relaţii între conductivitatea echivalentă limită, mobilitate şi numărul de transfer

Considerînd relaţiile:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \qquad \text{şi} \qquad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

respectiv $\Lambda_+ = \alpha u_+ F$ şi $\Lambda_- = \alpha u_- F$, pentru un electrolit total disociat, $\alpha = 1$, substituind în primele relaţii pe u_+ şi u_- obţinuţi din ultimile relaţii, rezultă:

$$t_+ = \frac{\Lambda_+}{\Lambda_+ + \Lambda_-} = \frac{\Lambda_+}{\Lambda_o} \quad \text{şi} \quad t_- = \frac{\Lambda_-}{\Lambda_+ + \Lambda_-} = \frac{\Lambda_-}{\Lambda_o} \qquad \text{(IV.24)}$$

de unde: $\Lambda_+ = t_+ \Lambda_o$ şi respectiv $\Lambda_- = t_- \Lambda_o$ (IV.26)

Aceste relaţii pot folosi la calcularea conductibilităţilor ionice limită dacă se cunosc numerele de transfer la diluţie infinită şi conductivitatea echivalentă limită.

Dacă se substituie Λ_+ şi Λ_- din relaţiile (IV.25) prin $\Lambda_+ = \alpha u_+ F$ şi $\Lambda_- = \alpha u_- F$, pentru soluţii cu $\alpha = 1$, rezultă:

$$u_+ = \frac{t_+ \Lambda_o}{F} \qquad \text{şi} \qquad u_- = \frac{t_- \Lambda_o}{F} \qquad \text{(IV.26)}$$

Din aceste relaţii se poate calcula mobilităţile ionice; exemplu: pentru o soluţie de $AgNO_3$ $\Lambda_{o,AgNO_3} = 115,8\ \Omega^{-1} cm^2 val^{-1}$ (la 18°C), iar t_{Ag^+} (în soluţie de $AgNO_3$) = 0,466, deci:

$$u_{Ag^+} = \frac{115,8 \times 0,466}{96.500} = 5,59.10^{-4}\ cm^2 V^{-1} s^{-1}$$

IV.8.- Conductivitatea echivalentă minimă

Conductivitatea echivalentă creşte monoton cu diluţia numai pentru soluţiile obţinute cu solvenţi cu permitivitate mare, cazul tipic reprezentîndu-l soluţiile apoase. In soluţiile neapoase, deci în soluţiile cu permitivitate mică, conductivitatea echivalentă variază după o lege mai complicată, trecînd printr-un minim. Fenomenul poate fi explicat pe baza următoarelor consideraţii. Dacă solventul are permitivitate mică, odată cu creşterea concentraţiei, ionii liberi interacţionează şi constituie cupluri ionice; între aceste cupluri ionice şi ionii liberi se instalează un echilibru:

$$M^+ + A^- \rightleftharpoons (M^+A^-) \qquad (IV.27)$$

In aceste cupluri ionii sînt legaţi între ei prin forţe electrostatice şi nu participă la electroconductivitate. Permitivitatea scăzută a solventului favorizează formarea unor astfel de cupluri deoarece forţele de interacţiune dintre ioni sînt mai puternice. Micşorarea numărului de ioni liberi, capabili să conducă curentul electric, atrage după sine o micşorare a conductivităţii soluţiei. Dacă concentraţia acesteia creşte mai mult, cuplurile ionice pot forma edificii mai complicate, de exemplu tripleţi:

$$(M^+A^-) + M^+ \longrightarrow (M^+A^-M^+)^+ \qquad (IV.27')$$
$$(M^+A^-) + A^- \longrightarrow (A^-M^+A^-)^-$$

Formarea acestora deplasează echilibrul dintre ionii liberi şi cuplurile ionice în sensul creşterii numărului de particule încărcate electric, capabile să conducă curentul electric, deci conductivitatea soluţiei va creşte. Influenţa permitivităţii asupra conductivităţii echivalente a fost studiată măsurîndu-se conductivitatea unor electroliţi în solvenţi cu permitivităţi diferite. Astfel, măsurarea conductivităţilor echivalente ale unor soluţii de tetraizoamilamoniu, $\left[CH_3-(CH_2)_4-\right]_4N(NO_3)$, în apă şi respectiv în apă în amestec cu dioxan, a permis obţinerea valorilor Λ în limite foarte largi ale permitivităţii solventului folosit: 78,6 — 2,2. Cu cît permitivitatea ε_r a solventului este mai mică cu atît apare mai clar minimul de conductivitate şi este cu atît mai deplasat către domeniul concentraţiilor mici, ceea ce concordă cu explicaţia anterioară. Pentru solvenţi cu $\varepsilon_r > 10$, conductivitatea echivalentă nu prezintă minime.

Formarea ionilor complexi în soluţii ionice cu permitivitate scăzută este un fenomen bine cunoscut. Astfel, în cazul soluţiilor apoase de $CoCl_2$ soluţia are culoare roz, determinată de ionul Co^{2+}. Dacă soluţia este încălzită, permitivitatea apei se micşorează deoarece creşterea agitaţiei termice modifică orientarea dipolilor; se formează ionii complexi de cobalt:

$$2\,Co^{2+} + 4\,Cl^- \longrightarrow Co^{2+} + \left[CoCl_4\right]^{2-}$$

şi soluţia se va colora în albastru, culoarea caracteristică ionului complex $\left[CoCl_4\right]^{2-}$. Prin răcire soluţia revine la culoarea roz.

Formarea complexului poate fi provocată şi prin adăugarea de alcool etilic, care are acelaşi efect, micşorînd permitivitatea.

IV.9.- Conductivitatea amestecurilor de electroliţi

Adesea, în practică se utilizează amestecuri de electroliţi; în aceste cazuri conductivitatea poate fi calculată numai în anumite condiţii experimentale. Conductivitatea unui amestec de electroliţi este determinată de cantităţile ce intră în amestec şi de conductivităţile componenţilor. Presupunînd cazul simplu cînd în amestec avem doi componenţi (electroliţi) cu conductivităţile γ_1 şi γ_2 şi cu volumele V_1 şi V_2 (exprimate în cm^3), prin amestecare se va obţine un volum V_o de soluţie, cu conductivitatea γ_o.

Considerînd electrolitul introdus într-o celulă de conductivitate cu formă paralelipipedică, cu electrozi paraleli, aşezaţi la distanţa de 1 cm unul de celălalt, conductivitatea amestecului de electroliţi va fi $\gamma_o V_o$. Fiecare din soluţiile componente posedă conductivităţile: $\gamma_1 V_1$, respectiv $\gamma_2 V_2$. Conductivităţile menţionate trebuie să îndeplinească egalitatea:

$$\gamma_o V_o = \gamma_1 V_1 + \gamma_2 V_2 \qquad (IV.28)$$

iar cînd amestecul este format din n electroliţi:

$$\gamma_o V_o = \gamma_1 V_1 + \gamma_2 V_2 + \dots + \gamma_n V_n \qquad (IV.29)$$

Relaţia (IV.29) este aplicabilă numai în anumite cazuri; nu se aplică în cazul cînd constituienţii reacţionează între ei, ca în cazul unui amestec al unei soluţii alcaline cu una acidă cînd ionii H^+ şi HO^- formează apă, sau cînd prin amestecarea soluţiilor se formează o sare dublă, o substanţă complexă sau un precipitat. In aceste cazuri conductivitatea sistemului variază în funcţie de compoziţia acestuia după legi mai complicate.

Deasemeni, relaţia nu se verifică în cazul soluţiilor

homoionice din cauză că se modifică numărul ionilor, natura acestora fiind aceeaşi, ceea ce conduce la o modificare a constantei de disociere. Relaţia este valabilă în cazurile în care numărul total al ionilor, înainte şi după amestecare, rămîne neschimbat, deci constanta de disociere rămîne aceeaşi şi după amestecare. In celelalte cazuri, calcularea conductivităţii amestecurilor de electroliţi este afectată de erori şi este indicată determinarea experimentală a acestei proprietăţi.

IV.10.- Titrarea conductometrică

Titrarea conductometrică constituie o aplicaţie a măsurării conductivităţii soluţiilor de electroliţi în scopuri strict analitice. In titrarea conductometrică se foloseşte ca indicator al titrării variaţia conductivităţii electrolitului care, la punctul de echivalenţă, înregistrează un minimum pronunţat şi uşor de pus în evidenţă.

Dacă se titrează soluţia unui electrolit cu un reactiv convenabil ales, care reacţionează cu unul din ionii aflaţi în soluţie (de exemplu formînd un precipitat sau formînd apă), participarea acestui ion la conductivitatea soluţiei titrate scade pe măsură ce titrarea avansează. Cînd ionul dozat este precipitat cantitativ, conductivitatea soluţiei devine minimă, apoi creşte prin adăugare de reactiv ionic în exces; minimul conductivităţii soluţiei titrate marchează punctul de echivalenţă în dozarea respectivă.

Considerînd titrarea unui acid tare cu o bază tare (de exemplu, HCl cu NaOH) reacţia care va avea loc va fi:

$$(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + Cl^-) \longrightarrow (Na^+ + Cl^-) + H_2O \quad (IV.30)$$

In soluţia iniţială ionii de H^+ contribuie cu 82% la stabilirea conductivităţii. Prin titrarea cu hidroxid, ionii H^+ vor forma apă, foarte slab disociată, deci numărul ionilor H^+ liberi se va micşora la fiecare adăugare de soluţie de hidroxid. La punctul de neutralizare conductivitatea soluţiei rezultate va fi minimă. Adăugînd un exces de reactiv se introduc în soluţie ioni HO^- care, avînd o mobilitate mult mai mare decît a ionilor prezenţi în soluţie, vor determina o creştere rapidă a conductivităţii soluţiei cu cît excesul de reactiv va fi mai mare. Reprezentînd grafic variaţia conductivităţii soluţiei rezultate în funcţie de volumul de reactiv adăugat se obţine curba din fig. IV.9.

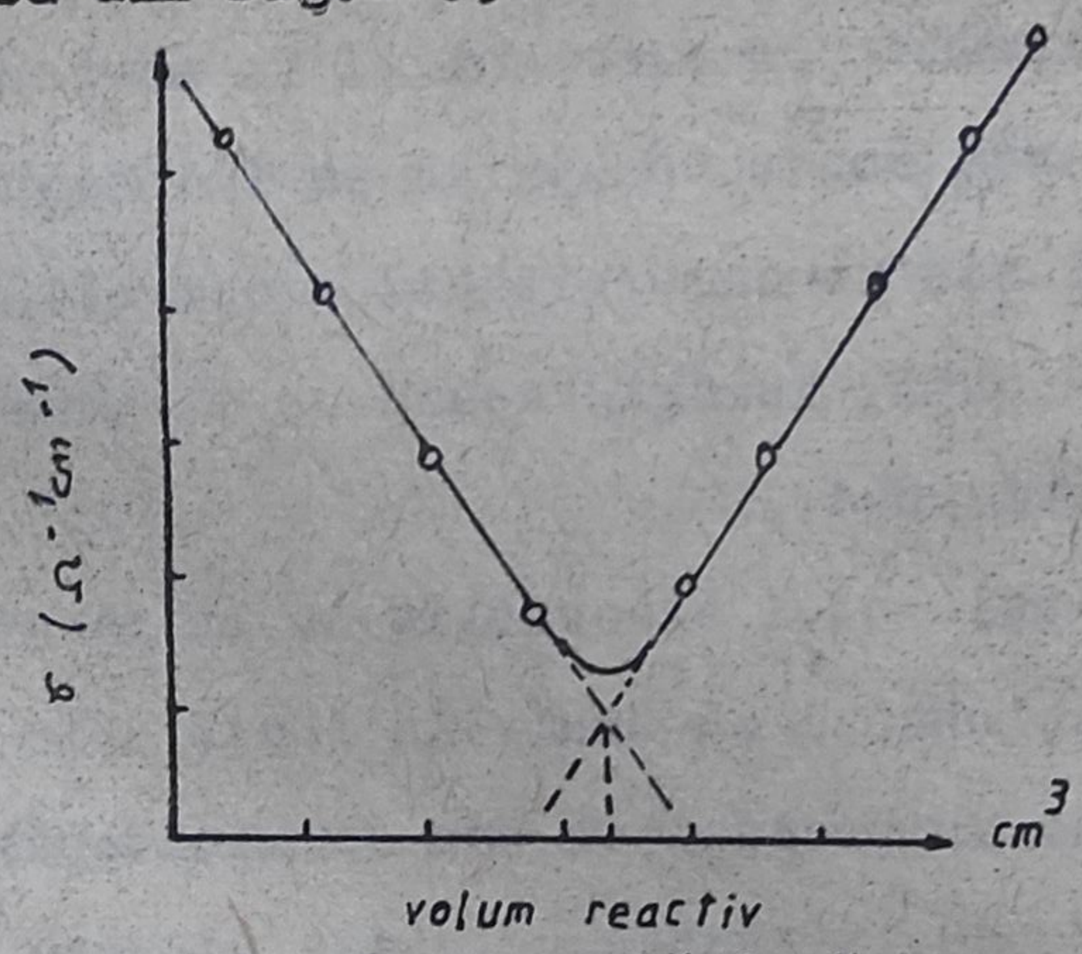


Fig. IV.9: Variaţia conductivităţii γ în funcţie de volumul de reactiv.

Graficul prezintă două segmente de dreaptă care se intersectează iar punctul de intersecţie marchează volumul de neutralizare, adică numărul de cm^3 reactiv (soluţie NaOH) necesari pentru neutralizarea acidului; ordonata minimului indică conductivitatea soluţiei obţinute la punctul de echivalenţă. Cunoscînd volumul de reactiv necesar pentru neutralizarea acidului şi concentraţia reactivului, printr-un calcul simplu, pe baza reacţiei (IV.30), se determină concentraţia acidului dozat. Metoda permite obţinerea unor rezultate destul de exac-

te dacă se iau anumite precauţii pentru a menţine temperatura la o valoare constantă în timpul titrării şi pentru a asigura o variaţie cît mai mică a volumului soluţiei titrate. In acest scop vasul de conductivitate trebuie termostatat cu o precizie de cel puţin ± 0,1°, ţinînd seama că o variaţie a temperaturii cu ± 1° atrage după sine o variaţie cu 2 % a conductivităţii ceea ce constituie o sursă de erori mari.

Pentru a asigura un volum cît mai constant, pentru soluţia dozată se alege o concentraţie destul de mică astfel ca să se plaseze în domeniul de variaţie liniară a conductivităţii iar reactivul se alege cu o concentraţie de circa 10 ori mai mare. Este indicat ca soluţiile dozate să posede concentraţii de ordinul 0,01-0,05 N sau chiar mai diluate în cazul acizilor tari. Reactivul, în soluţie concentrată, se adaogă cu o biuretă suficient de fin divizată pentru a permite aprecierea unui volum de 0,01 ml. Reactivul se alege în aşa fel încît ionul pe care îl introducem în exces, în locul ionului precipitat, să posede o mobilitate mai mică decît ionul a cărui concentraţie se micşorează, astfel că variaţia conductivităţii soluţiei în timpul titrării va fi mare iar punctul de intersecţie a celor două segmente de dreaptă va apare net conturat. Alegînd condiţiile de lucru astfel încît să plasăm variaţia conductivităţii în domeniul liniar, sînt suficiente 5-8 determinări experimentale înaintea punctului de echivalenţă şi 5-8 determinări după depăşirea acestuia.

In grafic nu se reţin decît acele puncte care se înscriu pe segmentele de dreaptă; orice punct în afara dreptei reprezintă o eroare de determinare deoarece nu este posibilă o abatere a conductivităţii de la variaţia liniară. Din cauza fenomenelor

secundare se poate întîmpla ca punctul minim să nu apară clar ca intersecţia a două drepte ci ca minimul unei curbe, cu o curbură mai mare sau mai mică. Acest fenomen apare în cazul acizilor şi bazelor slabe, în cazul hidrolizei, al formării precipitatelor cu solubilitate mai mare, etc. In unele cazuri fenomenele secundare care influenţează forma curbei de titrare pot fi eliminate (de exemplu solubilitatea precipitatelor poate fi micşorată) astfel încît să se elimine orice abatere a conductivităţii de la liniaritate.

Dacă acest lucru nu este posibil, se prelungesc porţiunile liniare ale celor două ramuri de curbă, neglijînd porţiunea neliniară şi obţinînd astfel un punct de intersecţie net.

Procedeul experimental foloseşte o instalaţie clasică pentru determinarea conductivităţii, un vas de conductivitate adecvat, care să permită agitarea soluţiei în interior şi o punte Kohlrausch.

Deoarece nu interesează valoarea intrinsecă a conductivităţii ci numai variaţia acesteia, se pot urmări aceste variaţii şi în alt mod, de exemplu urmărind rezistenţa soluţiei titrate sau intensitatea curentului ce străbate soluţia. Dispozitivul de titrare conductometrică este indicat în figura IV.10.

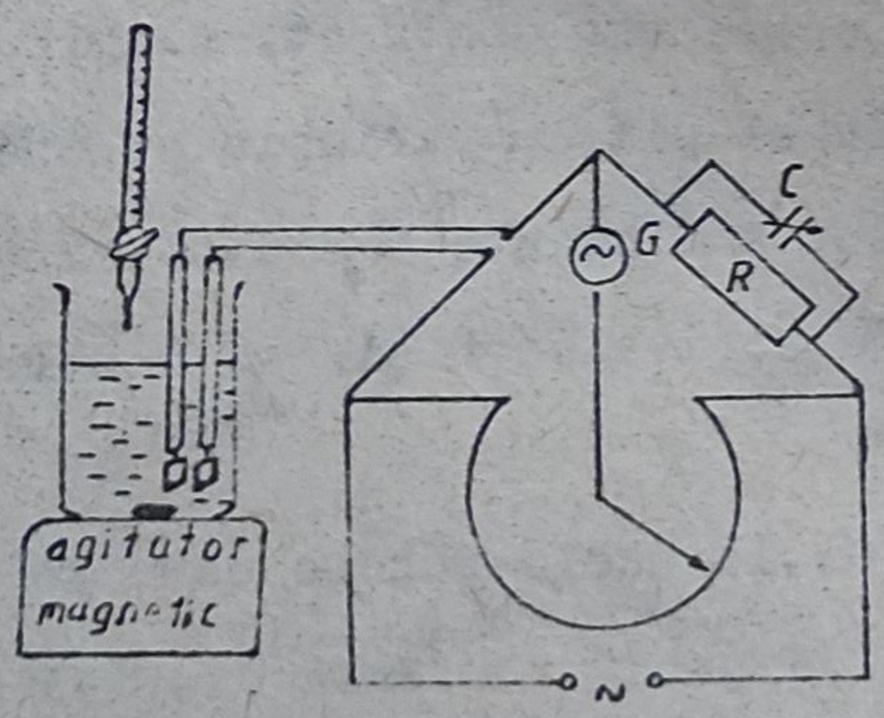


Fig. IV.10: Dispozitiv experimental pentru titrare conductometrică.

Cele mai frecvente cazuri de titrare conductometrică sînt:

(a).- <u>Titrarea unui acid tare cu o bază tare</u>; este cazul indicat mai înainte, al titrării HCl cu NaOH. Curba de titrare prezintă două segmente de dreaptă cu pante mari. Primul segment de dreaptă reprezintă scăderea conductivităţii din cauza dispariţiei ionilor de hidrogen; al doilea segment reprezintă creşterea conductivităţii datorită excesului de ioni HO^-. In ambele cazuri conductivitatea totală este suma conductivităţilor determinate de toţi ionii prezenţi în solutie. Această variaţie este indicată pe fig. IV.11, în care sînt reprezentate şi variaţiile conductivităţilor ionilor Na^+ şi Cl^-.

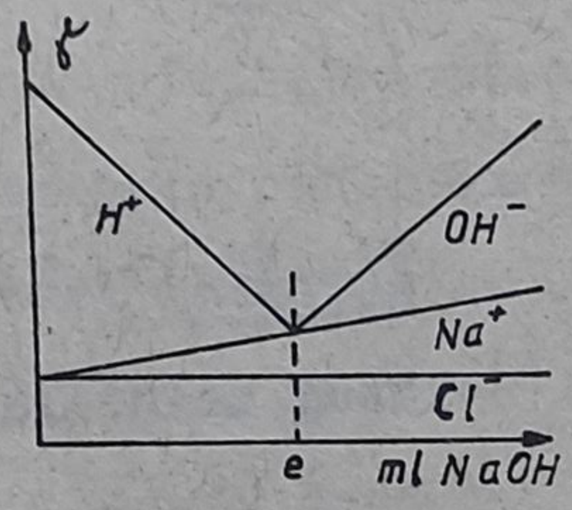


Fig. IV.11: Titrarea unui acid tare cu o bază tare.

(b).- <u>Titrarea unui acid slab cu o bază tare.</u> Acesta este cazul titrării acidului acetic cu hidroxid de sodiu, conform reacţiei:

$$CH_3COOH + (Na^+ + HO^-) \longrightarrow (CH_3-COO^- + Na^+) + H_2O \qquad (IV.31)$$

Acidul acetic, fiind un acid slab, este puţin disociat, astfel încît concentraţia ionilor H^+ în soluţia iniţială este mică. Prin titrare cu NaOH în soluţie se formează acetatul de Na, care disociază mai mult decît acidul astfel că pe măsură ce titrarea avansează conductivitatea globală a soluţiei creşte, la început mai lent iar după depăşirea punctului de echivalenţă mai rapid, din cauza prezenţei ionilor HO^- în exces şi cu mobi-

litate mare. Curba de titrare şi explicarea formei acesteia prin participarea tuturor ionilor prezenţi în sistem este indicată pe figura IV.12.

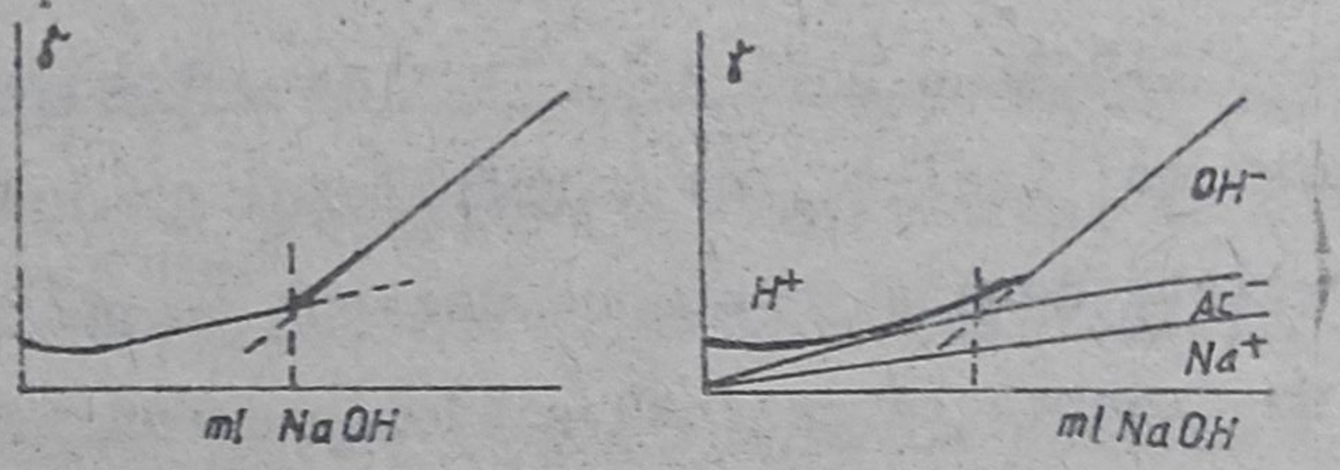


Fig. IV.12: Titrarea unui acid slab cu o bază tare.

(c).- Titrarea unui acid slab cu o bază slabă. In figura IV.13 este reprezentată curba de titrare a acidului acetic cu hidroxid de amoniu, după reacţia:

$$CH_3COOH + NH_4OH \longrightarrow CH_3COONH_4 + H_2O \qquad (IV.32)$$

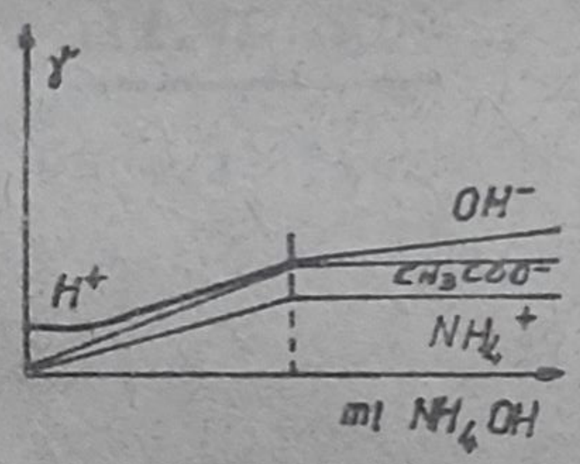


Fig.IV.13: Titrarea unui acid slab cu o bază slabă.

Pînă la punctul de echivalenţă conductivitatea variază aproape la fel ca în cazul precedent deoarece şi procesul chimic decurge în mod asemănător. După punctul de echivalenţă conductivitatea creşte foarte puţin, din cauza slabei disocieri a reactivului.

(d).- Titrarea conductometrică în cazul unei reacţii cu formare de precipitat - curba de titrare în acest caz este ilustrată pe fig. IV.14.

Pînă la punctul de echivalenţă are loc o scădere a con-

ductivităţii, din cauza precipitării ionului dozat. După punctul de echivalenţă se produce o creştere a conductivităţii, datorată excesului de reactiv. Din cauza solubilităţii precipitatului, în unele titrări de acest fel graficul prezintă în partea inferioară o curbură mai mult sau mai puţin pronunţată (partea punctată din fig. IV.14), după cum precipitatul format este mai solubil sau mai puţin solubil.

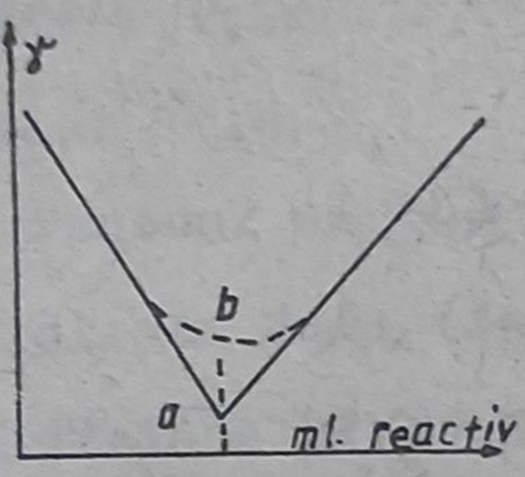


Fig. IV.14: Curba unei titrări conductometrice cu formare de precipitate.

Micşorarea solubilităţii precipitatului prin diferite adaosuri în soluţie apropie curba experimentală de forma teoretică (curba a). Dacă totuşi abaterea de la liniaritate nu poate fi eliminată, se prelungesc porţiunile liniare pînă se obţine intersectarea lor.

In principiu, titrarea conductometrică se poate aplica în orice reacţie în care conductivitatea totală a soluţiei este mai mică la echivalenţă decît înainte sau după aceasta, astfel ca echivalenţa să fie bine marcată printr-o poziţie caracteristică. Rezultate bune se obţin în cazurile în care conductivitatea totală a soluţiei diferă cît mai mult de conductivitatea la punctul de echivalenţă. In cazurile favorabile, precizia determinărilor este de $\pm$ 1-2%.

IV.11.- Determinarea vitezei de reacţie prin măsurarea conductivităţii

Determinarea vitezei de reacţie se poate face prin mă-

surători de conductivitate, în special în cazul reacţiilor unor substanţe organice.

Să considerăm cazul reacţiei de saponificare a acetatului de etil cu hidroxid de sodiu, după reacţia:

$$C_2H_5\,COOCH_3 + NaOH \longrightarrow C_2H_5OH + CH_3COONa \qquad (IV.33)$$

In timpul acestei reacţii conductivitatea se micşorează deoarece ionii HO^- sînt înlocuiţi prin ionii CH_3COO^-, a căror mobilitate este mult mai mică. Alcoolul etilic format este un neelectrolit şi în consecinţă nu influenţează conductivitatea totală.

Conductivităţile specifice γ_o (de la începutul reacţiei) şi γ_∞ (de la sfîrşitul reacţiei) sînt sensibil egale cu cele ale hidroxidului de sodiu, respectiv acetatului de sodiu, la concentraţiile respective. Dacă soluţia folosită este diluată iar tăria ionică nu se modifică în timpul titrării, conductivităţile speciilor HO^- şi CH_3COO^- se pot considera că variază constant. In acest caz conductivitatea soluţiei va fi o funcţie liniară de proporţia x de ioni acetat prezenţi în soluţie:

$$x = \frac{\gamma_o - \gamma_t}{\gamma_o - \gamma_\infty} \qquad (IV.34)$$

(γ_t este conductivitatea soluţiei la timpul t).

Dacă C este concentraţia ionului acetat la timpul t, ea va depinde de concentraţia reactanţilor după relaţia:

$$\frac{dC}{dt} = K\left[C_2H_5COOCH_3\right]\left[HO^-\right] \qquad (IV.35)$$

în care K este constanta vitezei de reacţie.

Dacă concentraţia iniţială a reactanţilor este aceeaşi şi este denumită prin C_o, atunci:

$\frac{dC}{dt} = K(C_o - C)^2$. Dar, deoarece $C = C_o \cdot x$, va rezulta

că: $\frac{dx}{dt} = K C_o (1 - x)^2$, din care, prin integrare se obţine pentru K expresia:

$$K = \frac{1}{C_o \cdot t} \cdot \frac{x}{1 - x} \qquad (IV.36)$$

In tabelul (IV.4) sînt indicate rezultatele unei astfel de determinări, pentru o soluţie de acetat de etil, la 25^0, cu concentraţia iniţială 0,01 N.

Tabelul IV.4:

Valorile constantei de viteză, K, determinarea conductometrică a vitezei de reacţie.

Timpul (minute)	x	K ($mol \cdot l^{-1} min^{-1}$)
5	0,247	6,49
7	0,313	6,51
9	0,367	6,45
15	0,496	6,50
20	0,566	6,52

IV.12.- Determinarea solubilităţii prin măsurători de conductivitate

Din relaţia $\Lambda_c = \frac{1000\,\gamma}{C}$, care exprimă conductivitatea echivalentă Λ în funcţie de conductivitatea specifică γ şi de concentraţia C a soluţiei, rezultă că se poate calcula concentraţia (în val l^{-1}) prin măsurarea conductivităţii specifice şi cunoscînd pe Λ_c . Pentru o soluţie saturată a unei substanţe greu solubile vom avea $C = S$ (S este solubilitatea substanţei respective, în val.l^{-1}). Dacă soluţia saturată are

o concentraţie mică, prin aproximare Λ_c poate fi considerat ca fiind sensibil egal cu Λ_o (conductivitatea echivalentă limită), deci:

$$S = \frac{1000\,\gamma}{\Lambda_o} \qquad (IV.37)$$

In soluţii mai concentrate, în care Λ_o diferă mult de Λ_c, în relaţie trebuie introdusă chiar valoarea lui Λ_c. Pe baza acestei relaţii, solubilitatea clorurii de argint se poate calcula în felul următor: conductivitatea unei soluţii saturate de clorură de argint, la 25°, obţinută prin interpolarea valorilor pentru alte temperaturi, este $\gamma = 1{,}802.10^{-6}$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$. Din valorile conductivităţilor echivalente ionice se poate calcula conductivitatea echivalentă limită, $\Lambda_o = \Lambda_{o,+} + \Lambda_{o,-}$ care, pentru 25°, este egală cu 138,26 cm^3. $\Omega^{-1}.val^{-1}$. Prin substituire în relaţia (IV.37), rezultă pentru solubilitatea S valoarea $1{,}304.10^{-5}$ $val.l^{-1}$.

IV.13.- Determinarea gradului şi constantei de hidroliză prin măsurători de conductivitate

Dacă hidroliza unei sări produce o variaţie mare a conductivităţii, măsurarea acestei mărimi poate servi pentru determinarea gradului de hidroliză. Să considerăm clorura unei baze slabe, BOH, care hidrolizează în soluţie apoasă şi formează o oarecare cantitate de HCl şi o cantitate echivalentă de bază nedisociată:

$$\{B^+ + Cl^-\} + H_2O \rightleftharpoons BOH + \{H^+ + Cl^-\} \qquad (IV.38)$$

Conductivitatea rezultantă este mai mare deoarece ionii H^+ înlocuiesc parţial ionii B^+, mai puţin mobili.

Gradul de hidroliză se determină astfel: fie Λ_s conductivitatea echivalentă pe care ar avea-o sarea inițială, dacă nu ar hidroliza; Λ, conductivitatea echivalentă măsurată în condițiile experimentale și Λ_{HCl} conductivitatea echivalentă a HCl la concentrația C. Cum baza BOH nedisociată nu participă la conductivitate, ionizarea sa fiind împiedicată de prezența ionilor B^+, vom avea pentru Λ valoarea:

$$\Lambda = (1 - h)\Lambda_s + h\,\Lambda_{HCl} \qquad (IV.39)$$

de unde:

$$h = \frac{\Lambda - \Lambda_s}{\Lambda_{HCl} - \Lambda_s} \qquad (IV.40)$$

Valoarea lui Λ_s se poate obține adăugînd suficientă bază BOH pentru a reduce hidroliza sării practic total, disocierea bazei tari adăugată fiind neglijabilă în prezența sării sale. In tabelul IV.5, sînt indicate rezultatele determinării gradului de hidroliză a clorhidratului de anilină prin măsurători de conductivitate (25°C).

Tabelul IV.5:

Determinarea gradului de hidroliză a clorhidratului de anilină prin măsurări conductometrice (25°C).

Conc. soluției ($mol.l^{-1}$)	$\Lambda_{sol.}$	Λ_{HCl}	Λ_s	$hx10^2$	$K_h x10^5$
0,015630	111,5	408,5	99,9	3,76	2,30
0,007810	119,4	413,0	103,0	5,29	2,31
0,003906	128,1	416,5	105,1	7,39	2,30
0,001952	138,4	419,2	107,2	10,33	2,32

Din ecuația (IV.38), conform legii acțiunii maselor, re-

zultă:

$$K_h = \frac{[BOH]\,[H^+]}{[B^+]} = \frac{[BOH]\,[H^+]\;\gamma_{H^+}}{[B^+]\;\gamma_{B^+}} \qquad (IV.41)$$

Dacă coeficienţii de act[illegible]e γ sînt consideraţi neglijabili, fiind foarte mici, atunci:

$[H^+] = [BOH] = h \cdot C$ şi $[B^+] = C(1 - h)$, în care caz relaţia (IV.41) devine:

$$K_h = \frac{h^2 C}{1 - h} \qquad (IV.41')$$

IV.14.- Conductometria în curenţi de înaltă frecvenţă

O celulă de conductivitate, de o formă speci lă (inductivă sau capacitivă), cuplată într-un circuit de înaltă frecvenţă, influenţează circuitul şi modifică frecvenţa în funcţie de natura şi concentraţia electrolitului din celulă. Celula care conţine soluţia de electrolit este plasată între armăturile unui condensator sau în interiorul unei bobine cuplată în circuitul unui oscilator electronic, astfel că electrolitul nu vine în contact direct cu armăturile condensatorrlui sau cu bobina. Datorită acestui fapt, metoda de măsură a conductivităţii în curenţi de înaltă frecvenţă s-a denumit şi "metoda fără electrozi". Avantajul acestui sistem constă în eliminarea proceselor de electrod, a polarizării, electrolizei parţiale, a reacţiilor secundare, etc. In conductometria de înaltă frecvenţă, electrolitul exercită asupra circuitului o influenţă care depinde atît de viteza de migraţie a ionilor (ca şi în conductometria de joasă frecvenţă, cu soluţia în contact cu electrozii), cît şi de orientarea sarcinilor electrice din soluţia ionică.

Dacă celulei cu electrolit i se aplică o oscilaţie sinusoidală, curentul total va avea şi el un caracter sinusoidal, cu aceeaşi frecvenţă ca şi tensiunea aplicată (vezi figura IV.15).

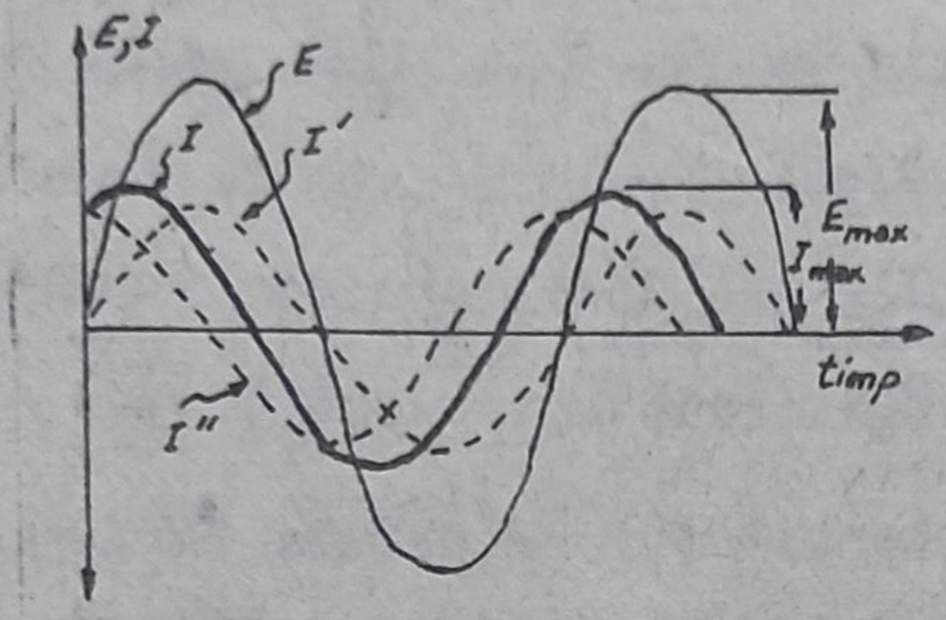


Fig. IV.15: Corelaţia curent-tensiune în conductometria în curenţi de înaltă frecvenţă.

Influenţa electrolitului din celulă se manifestă asupra circuitului nu numai în privinţa amplitudinii oscilaţiei ci şi asupra defazajului dintre curent şi tensiune. Raportul intensităţii maxime, I_m, la tensiunea maximă U_m, reprezintă admitanţa sistemului, formată din două componente: conductanţa (G) şi susceptanţa (B), mărimi care, într-o primă aproximaţie, pentru soluţia şi frecvenţele obişnuit utilizate pot fi considerate independente una de cealaltă.

Intensitatea curentului prezintă şi ea caracterul de sumă a două componente: componenta activă (I') aflată în fază cu tensiunea, şi componenta reactivă (I"), defazată faţă de tensiune cu 90°.

Componenta activă a intensităţii este determinată de proprietăţile electrochimice ale soluţiei din celulă, care condiţionează transformarea energiei electrice în efect termic. Fenomenul principal care determină această componentă este migraţia ionilor, produsă de gradientul de potenţial din soluţie.

Deoarece migraţia se modifică proporţional cu gradientul

de potenţial, componenta activă a curentului, care depinde de mişcaţia ionilor, se va modifica proporţional cu tensiunea şi, în consecinţă, va fi în fază cu tensiunea. Dacă tensiunea aplicată este sinusoidală, exprimată prin relaţia: $U = U_m \sin \omega t$, componenta activă a intensităţii va fi: $I' = \frac{U_m}{R} \sin \omega t$, sau $I' = I'_m \sin \omega t$, de unde rezultă că:

$$I'_m = \frac{U_m}{R} \qquad \text{sau} \qquad \frac{I'_m}{U_m} = \frac{1}{R} = K \qquad (IV.42)$$

Componenta reactivă a intensităţii se datoreşte orientării sarcinilor electrice din soluţie sub acţiunea gradientului de potenţial. Curentul aplicat celulei fiind alternativ, deplasarea sarcinilor electrice va fi şi ea alternativă astfel că energia consumată pentru orientarea sarcinilor într-un sfert de perioadă este restituită circuitului în următorul sfert de perioadă, ş.a.m.d.

Orientarea ionilor şi moleculelor (polarizaţia) are ca efect defazarea componentei reactive faţă de tensiune cu 90^0.

Cantitatea totală de electricitate supusă orientării poate fi exprimată prin:

$q = C.e$; dar, $e \sim U_m \sin \omega t$;

$dq = C.de = C\, U_m\, \omega \cos \omega t\, dt$; dar $dq = I''dt$;

$I''dt = C\, U_m\, \omega \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})$; $I'' = I''_m \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})$; $I''_m = C U_m \omega$

$$\frac{I''_m}{U_m} = C \cdot \omega = \frac{1}{X_C} \qquad (IV.43)$$

Constantele de proporţionalitate K şi C din relaţiile (IV.42) şi (IV.43) se consideră independente de frecvenţă, deşi acest lucru nu este riguros din cauza unui efect de relaxare. Relaxarea reprezintă întîrzierea cu care sistemul răs-

punde la schimbările de sens ale tensiunii.

Orientarea particulelor cu sarcină electrică sau a dipolilor moleculari din soluţie se face pe o durată de timp care va depinde de polaritatea moleculelor, de sarcină, de vîscozitatea mediului şi de frecvenţa oscilaţiei. La frecvenţele mari utilizate în dispozitivele experimentale acest efect poate fi considerat neglijabil deoarece s-a stabilit că la aceste frecvenţe (de ordinul megahertzilor), influenţa asupra mărimilor K şi C este relativ mică.

Metodele folosite pentru măsurarea conductivităţii în curenţi de înaltă frecvenţă se împart în două grupe, după natura dispozitivului folosit: metoda cu condensator şi metoda cu inductanţă.

In cele ce urmează se va considera numai metoda cu condensator, care este cea mai răspîndită în practică. Celula de măsură, reprezentată în figura IV.16(a), poate fi considerată ca fiind formată din rezistenţe şi capacităţi montate în serie şi în paralel şi poate fi reprezentată prin cîteva circuite echivalente (Fig. IV.16 : b,c,d,e).

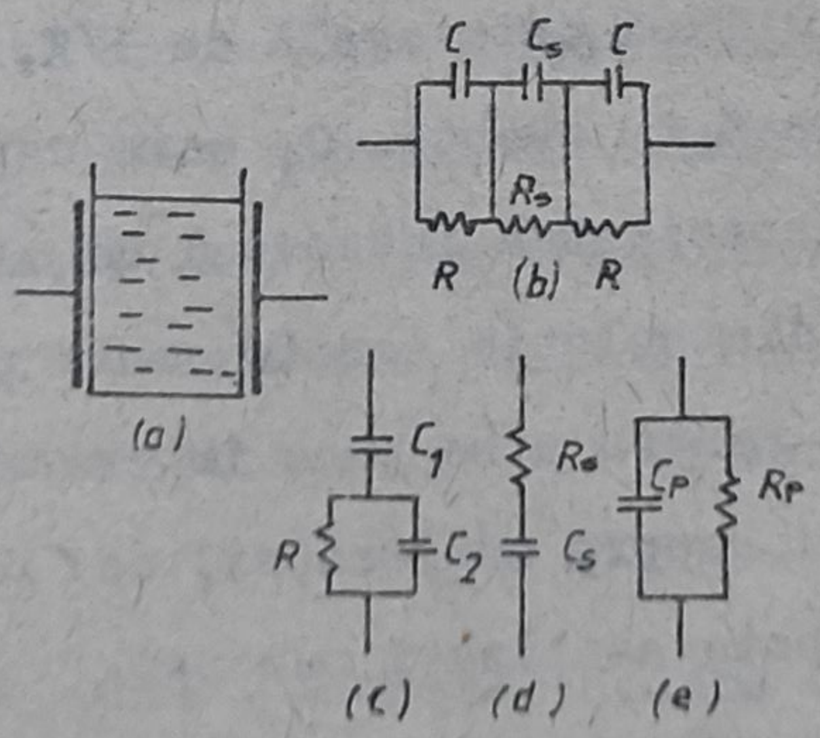


Fig. IV.16: Circuite echivalente ale celulei de măsură în conductometria în curenţi de înaltă frecvenţă.

Rezistenţa ohmică a pereţilor vasului de sticlă este foarte mare încît participarea la conductivitate se poate neglija.

In circuitul echivalent (b), cele trei capacităţi reprezintă capacităţile pereţilor de sticlă (c) şi capacitatea soluţiei (C_s) iar cele trei rezistenţe reprezintă rezistenţele respective pentru sticlă (R) şi pentru soluţie (R_s).

Acest circuit, destul de complicat, poate fi înlocuit prin circuite echivalente, mai simple (c, d, e), aranjate în serie, în paralel sau combinat. Pentru circuitul echivalent (c), care corespunde destul de bine dispozitivului real, admitanţa poate fi exprimată sub forma complexă, ca sumă de doi termeni:

$$y = \frac{\frac{1}{R}\omega^2 C_1^2}{\frac{1}{R^2} + \omega^2 (C_1 + C_2)^2} + j \frac{\frac{\omega C_1}{R^2} + \omega^3 (C_1 C_2^2 + C_2 C_1^2)}{\frac{1}{R^2} + \omega^2 (C_1 + C_2)^2} \qquad (IV.44)$$

sau:

$$y = G + jB \qquad (IV.45)$$

în care y este admitanţa circuitului, G este conductanţa iar B este susceptanţa. Primul termen reprezintă componenta activă a admitanţei iar al doilea termen reprezintă componenta reactivă.

Rezistenţa activă a soluţiei este egală cu 1/K, în care K este conductivitatea în joasă frecvenţă, C_1 este capacitatea pereţilor vasului, C_2 este capacitatea introdusă de electrolit prin polarizarea sarcinilor din soluţie iar ω este pulsaţia curentului electric aplicat. Pentru a se pune în evidenţă influenţa diferiţilor parametri asupra admitanţei, cei doi termeni ai relaţiei (IV.45) trebuie analizaţi separat.

Considerînd numai componenta activă a admitanţei:

$$G = \frac{K \omega^2 C_1^2}{K^2 + \omega^2 (C_1 + C_2)^2} \qquad (IV.46)$$

rezultă că pe măsură ce creşte C_1, valoarea lui G creşte; cînd $C_1 \longrightarrow \infty$, $G \longrightarrow K$, ca şi cum electrozii s-ar găsi în contact direct cu soluţia de analizat.

Mărimea G este o funcţie de conductivitatea K dacă considerăm că C_2 nu depinde de K. Variaţia $G = f(K)$ este reprezentată în figura IV.17, care prezintă curbele pentru soluţia de KCl, CH_3COOH şi $AlCl_3$, precum şi pentru CH_3OH.

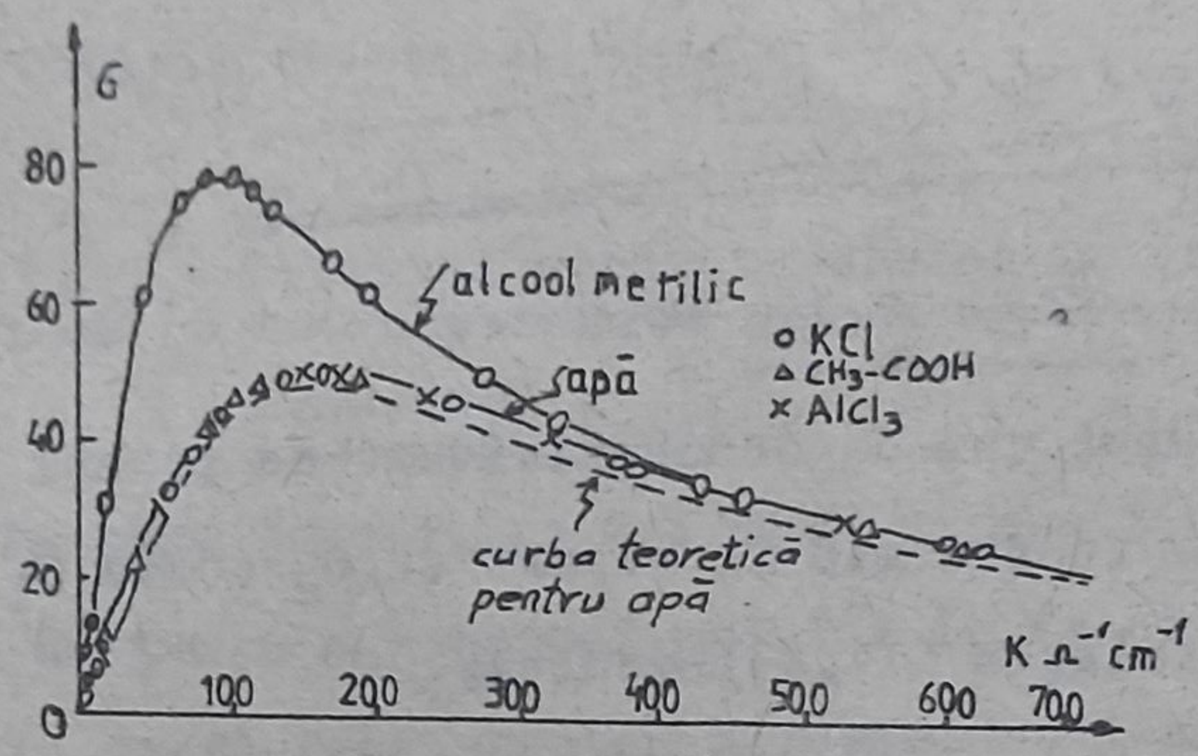


Fig. IV.17: Funcţia $G = f(K)$.

Se vede că G nu depinde de natura electrolitului ci numai de conductivitatea soluţiei în frecvenţă joasă; G tinde către zero cînd K tinde către valori foarte mici sau foarte mari şi prezintă un maxim. Poziţia acestui maxim este importantă pentru aplicarea metodei în titrarea conductometrică în înaltă frecvenţă; de poziţia minimului depinde forma curbelor de titrare. Coordonatele punctului maxim se pot găsi prin diferenţierea ecuaţiilor (IV.46) şi egalarea cu zero, de unde rezultă:

$$K_m = \omega (C_1 + C_2) \qquad (IV.47)$$

deci K_m este o funcţie liniară de frecvenţă. Prin substituirea lui K_m dat de relaţia (IV.47) în relaţia (IV.46) se obţine:

$$G_m = \frac{\omega C_1^2}{2(C_1 + C_2)} \qquad (IV.48)$$

Mărimea G_m este, deasemenea, o funcţie de frecvenţă, conform figurii IV.18.

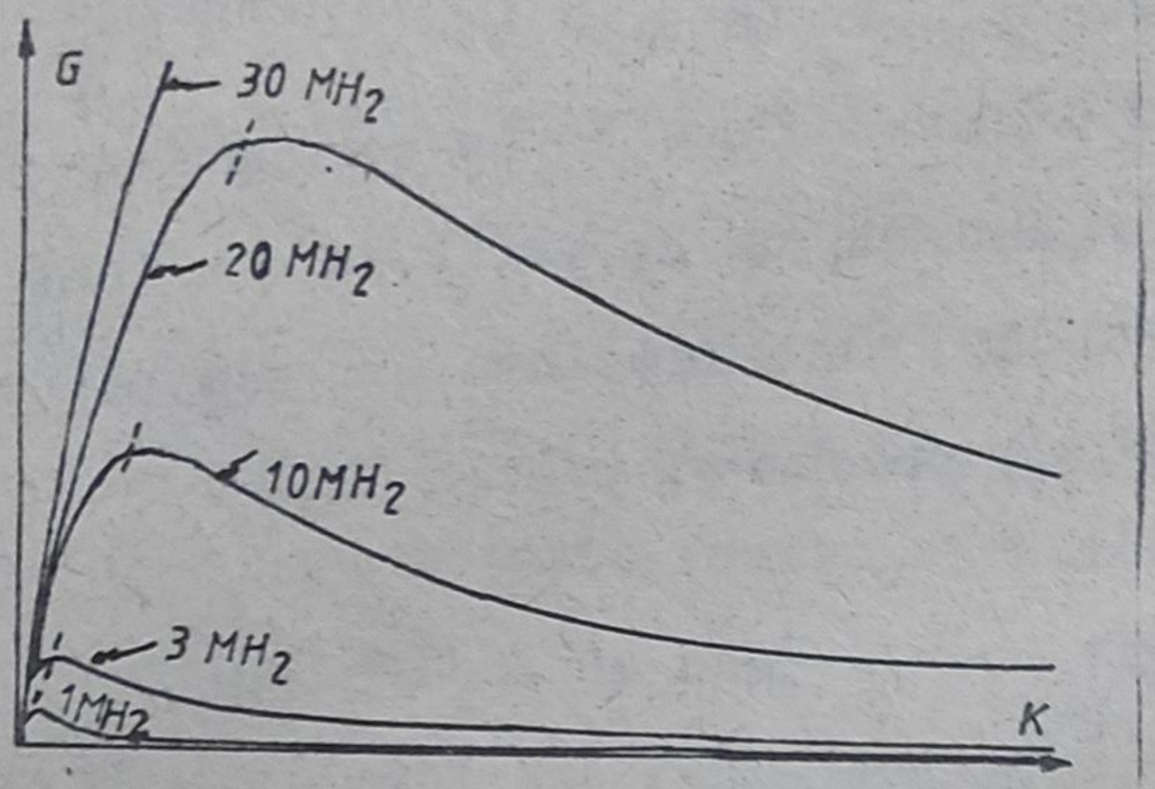


Fig. IV.18: Dependenţa lui G_m de frecvenţă.

In cazul unui vas de conductivitate cu pereţi groşi, pentru care C_1 este foarte mic în raport cu C_2 (deci C_1 poate fi neglijat), din relaţia (IV.47) rezultă:

$$f_{max.} = \frac{1{,}8 \cdot 10^{12} K_o}{\varepsilon} \qquad (IV.49)$$

(prin substituirea lui $K_m = K_o \frac{S}{l}$ şi a lui $C_2 = \frac{\varepsilon S}{3{,}6 \cdot 10^{12} \pi l}$)

Din relaţia (IV.49) se vede că frecvenţa corespunzătoare maximului nu depinde de parametrii celulei de conductivitate ci de constanta dielectrică ε a solventului şi de conductivitatea specifică K_o a soluţiei, în joasă frecvenţă. Odată cu creşterea frecvenţei, porţiunea aproximativ liniară a curbelor $G = f(K)$, porţiune care începe din origine, devine mai întinsă şi se menţine pentru valori mai mari ale lui K. Dar, chiar şi la frecvenţa foarte ridicate panta acestei porţiuni d. ebă nu depăşeşte valoarea $C_1/(C_1 + C_2)^2$.

Variaţia maximă a lui G în funcţie de K se găseşte pe porţiunea din stînga maximului, în domeniul soluţiilor mai di-

luate; în acest domeniu metoda de măsură oferă o sensibilitate maximă.

Analizarea celui de al doilea termen din ecuaţia (IV.44), termenul imaginar, care exprimă efectul reactanţei din circuit (determinată, în acest caz, de capacitate), duce la concluzii asupra construcţiei dispozitivului experimental, asupra caracteristicilor celulei, grosimei pereţilor, volumului de soluţie, permitivităţii acesteia, etc.

IV.15.- Titrarea conductometrică în curenţi de înaltă frecvenţă

Pe baza funcţiilor G = f(K) şi K = f(C), adică a componentei active a admitanţei celulei în funcţie de conductivitatea K în joasă frecvenţă şi a dependenţei acesteia de concentraţie, se pot obţine curbe caracteristice de titrare în curenţi de înaltă frecvenţă. Pentru a deduce formele acestor curbe de titrare se pot folosi curbele de titrare în joasă frecvenţă din metoda conductometrică respectivă, în care se foloseşte pentru măsurări puntea Kohlraush, precum şi curbele numite "de conversie", adică G = f(K), prezentate în fig. IV.19.

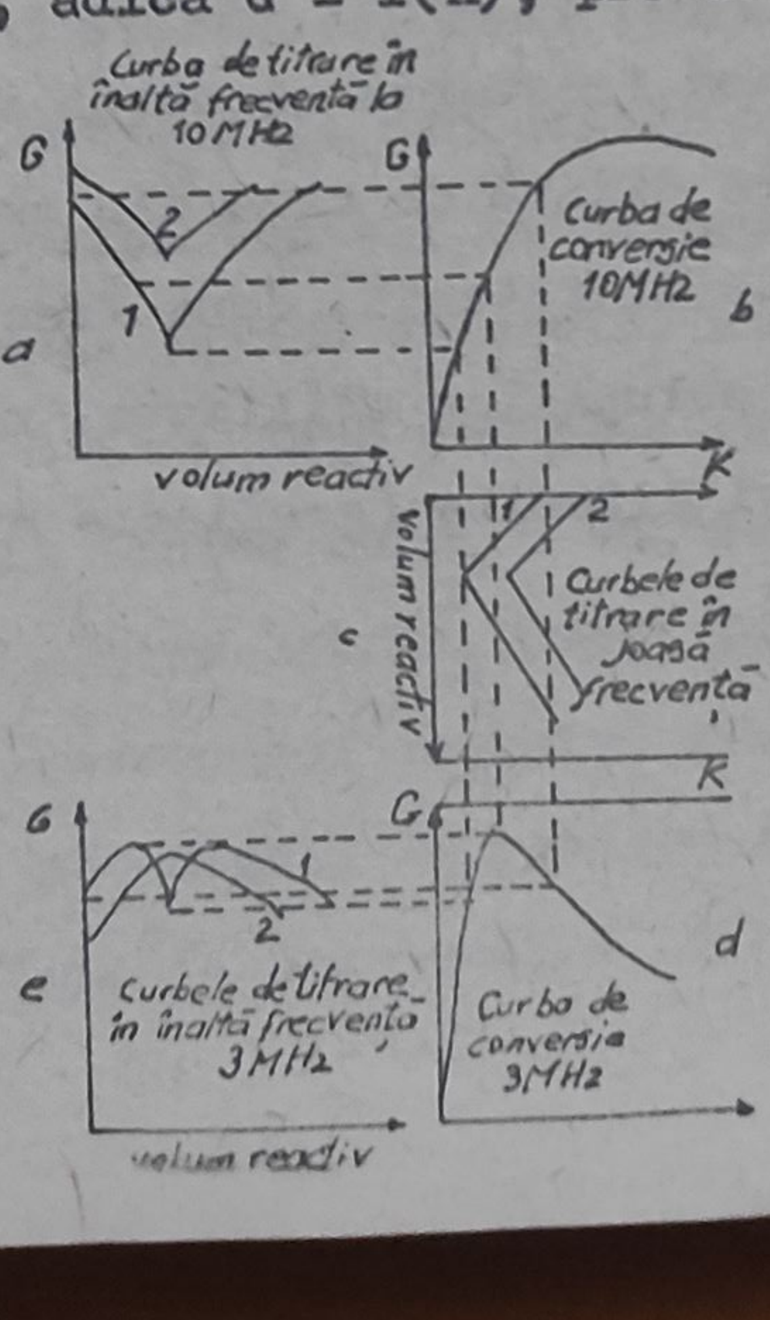


Fig. IV.19: Conversia curbelor din titrarea în joasă frecvenţă în cea de înaltă frecvenţă.

Aranjînd în mod convenabil graficele astfel încît axele pe care se măsoară aceleaşi mărimi (pe curba de titrare şi pe curba de conversie) să fie paralele, se poate obţine forma curbelor de titrare în curenţi de înaltă frecvenţă, dacă se transpun valorile K = f(volumul de reactiv) din curbele de titrare în joasă frecvenţă (c), pe graficul G = f(volumul de reactiv) (a), prin intermediul curbei de conversie (b). Se observă că pentru curbele 1,2 ale titrării în joasă frecvenţă (graficul c), dacă se foloseşte frecvenţa de 10 MHz (curba de conversie din graficul b) se obţin curbele de titrare în curenţi de înaltă frecvenţă (1 şi 2) din graficul (a), de forma unor arce de curbă cu un punct singular. Punctul de echivalenţă al titrării în curenţi de joasă frecvenţă (intersecţia celor două segmente de dreaptă din graficul c) are drept corespondent punctul singular din titrarea în înaltă frecvenţă (graficul a).

Cele două curbe 1 şi 2 au forme diferite, după cum soluţiile cu care se lucrează au concentraţii mai mari sau mai mici iar valorile conductivităţii K se situează pe porţiunea ascendentă a curbei de conversie, mai aproape sau mai departe de maxim.

Dacă se foloseşte o frecvenţă mai joasă (3 MHz), pentru aceleaşi curbe de titrare în joasă frecvenţă se obţin curbele 1 şi 2 din graficul e, curbe care diferă de cele din graficul a. Rezultă că, după tipul aparatului folosit, după frecvenţa de lucru şi după concentraţiile soluţiilor utilizate, se pot obţine curbe de titrare de tipuri diferite (graficele a şi e).

CAPITOLUL V:

ELEMENTE GALVANICE

V.1.- Elemente galvanice

Energia electrică, ca şi celelalte forme de energie, este caracterizată prin doi factori: unul extensiv, care este cantitatea de electricitate (Q), celălalt intensiv, care este tensiunea electromotoare (E), deci:

$$W = Q \cdot E$$

In toate sistemele electrochimice în care se produc transformări chimice, se consumă sau se produce energie electrică. In capitolele precedente s-au studiat fenomenele electrochimice sub aspectul cantităţii de electricitate transportată prin sistem. Dar, în aceste procese intervin, ca mărimi fundamentale, potenţialul de electrod şi tensiunea electromotoare (t.e.m.).

Tensiunea electromotoare este o mărime caracteristică pentru sistemele chimice care produc energie electrică pe seama reacţiilor de electrod care au loc în sistem. Astfel de sisteme sînt elementele galvanice (pilele electrice). Acestea sînt sisteme eterogene, constituite din conductori electronici omogeni (metale) şi conductori ionici (soluţii de electroliţi sau electroliţi topiţi) între care au loc schimburi de ioni şi electroni. In mod obişnuit, elementele galvanice sînt constituite din minimum doi electrozi metalici şi una sau mai multe soluţii ionice formînd un "lanţ electrochimic" de forma Me_1/soluţie electrolit/Me_2 (vezi figura V.1).

De-alungul lanţului electrochimic apar mai multe diferenţe de potenţial, la contactele metal-soluţie şi metal-metal (Fig.V.1.b). Presupunînd că metalul Me_1 cedează soluţiei ionii

proprii, Me_1^{z+} , electrodul Me_1 se va încărca ne[illegible] deci va fi posesorul unui exces de electroni care se va deplasa,prin circuitul metalic exterior, către electrodul Me_2, la care se va produce procesul invers, de neutralizare electrică a sarcinilor ionilor, care se reduc [illegible] acest electrod.

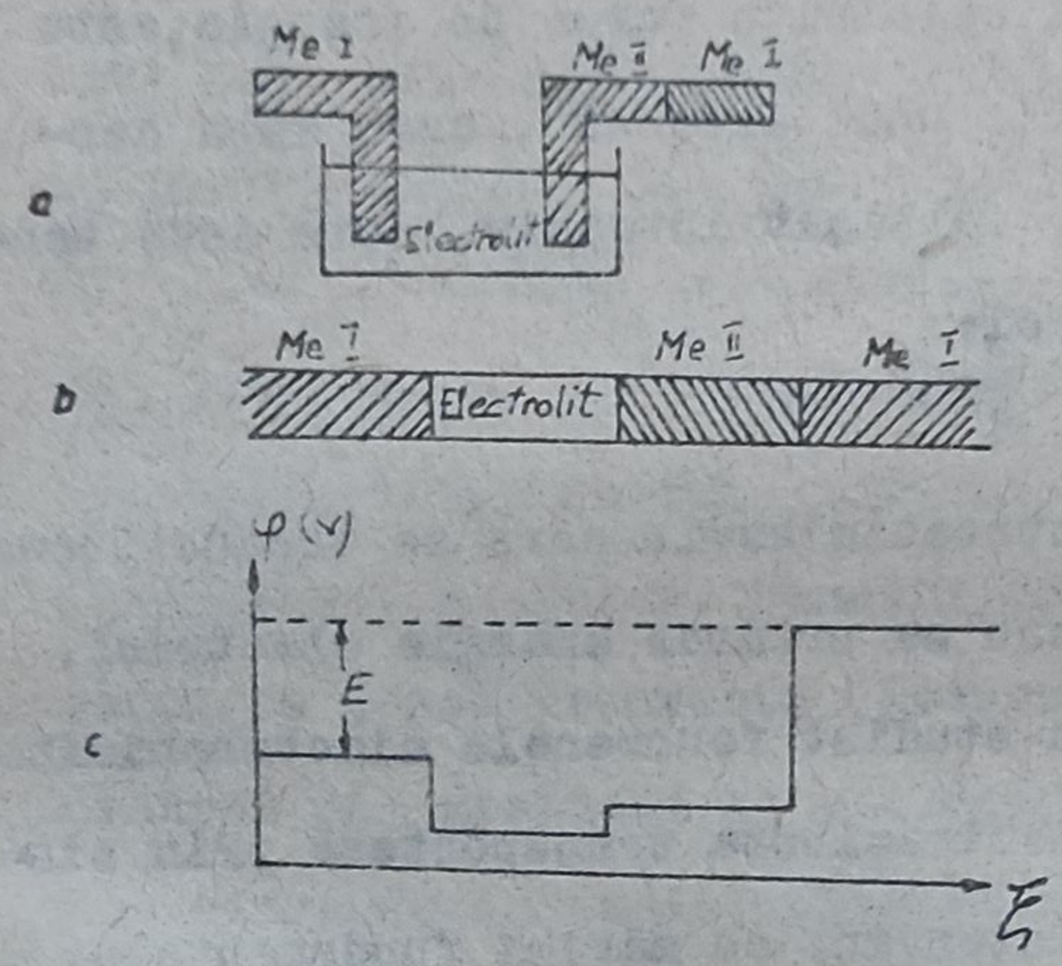


Fig.V.1: Diferenţele de potenţial într-un lanţ electrochimic,la contactele metal-metal şi metal-soluţie.

Transferul de electroni este asociat cu un schimb de energie, corespunzător primirii electronilor în reţeaua metalului Me_1 şi eliberării lor din reţeaua metalului Me_2. Considerînd că energia necesară primirii unui electron, de către reţeaua cristalină a metalului Me_1 este W_1 electron-volţi şi pentru eliberarea unui electron din reţeaua metalului Me_2 este W_2 electron-volţi, energia necesară transferului unui electron de la metalul Me_1 la metalul Me_2 va fi (W_1-W_2) electron-volţi. Considerînd neglijabil efectul Peltier datorat trecerii curentului prin circuit, diferenţa de potenţial existentă la joncţiunea Me_1 - Me_2 poate fi considerată egală cu diferenţa (W_1-W_2). Presupunînd că W_1 = 3 eV iar W_2 = 2 eV, potenţialul la joncţiunea Me_1-Me_2 va fi de 1 V. Aceasta va fi diferenţa de potenţial sub care se deplasează electronii între metalul Me_1 şi

metalul Me_2. Conform schemei din figura V.1(c), t.e.m. a pilei va fi determinată de trei diferenţe de potenţial:

1.- la interfaţa Me_1/soluţie ionică;

2.- la interfaţa Me_2/soluţie ionică;

3.- la interfaţa Me_1/Me_2.

Diferenţa de potenţial măsurată va fi suma algebrică a celor trei diferenţe de potenţial din circuit. Asociind cîte două sisteme electrochimice diferite metal-soluţie putem obţine o mare varietate de elemente galvanice ţinînd seama că sistemele elementare asociate pot fi şi mai complexe.

Tensiunea care apare între cei doi electrozi metalici terminali, atunci cînd circuitul exterior este deschis, poartă numele de "tensiune electromotoare", mărimea ei depinzînd de natura lanţului electrochimic. Energia pe care poate să o furnizeze sistemul electrochimic depinde de reacţiile care au loc la electrozi şi de cantitatea de substanţă chimică transformată.

Atît sistemele electrochimice elementare (electrodul metal-soluţie), cît şi elementele galvanice formate din aceste sisteme, pot fi reversibile sau ireversibile. Din punct de vedere termodinamic, un element galvanic este considerat reversibil dacă îndeplineşte următoarele condiţii: (a) dacă se aplică sistemului electrochimic (pilei) o diferenţă de potenţial din exterior, egală cu t.e.m. proprie dar de semn opus cu aceasta, la electrozi nu se produc nici-o reacţie electrochimică; (b) dacă diferenţa de potenţial aplicată diferă de t.e.m. proprie a elementului, pe electrozi au loc reacţii al căror sens corespunde unui schimb de energie cu sursa exterioară (consum sau cedare de energie). Reacţiile care au

loc la electrozi sînt reversibile astfel că starea iniţială, de echilibru, a sistemului poate fi refăcută atunci cînd sistemul cedează şi primeşte consecutiv cantităţi echivalente de energie.

Tipul reprezentativ de element galvanic reversibil este elementul Daniell, format din :

$$(-)\ Zn^0 / ZnSO_4\ aq \,//\, CuSO_4\ aq / Cu^0\ (+)$$

Reacţiile care au loc în această pilă, atunci cînd sistemul debitează curent, sînt:

la polul negativ, $Zn^0 \longrightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$

la polul pozitiv, $Cu^{2+} + 2\ e^- \longrightarrow Cu^0$

iar reacţia totală din sistem este:

$$Zn^0 + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu^0$$

Dacă elementului Daniell i se aplică din exterior o t.e.m. cu puţin mai mare decît t.e.m. proprie dar de semn contrar, atunci la electrozi au loc reacţiile de mai sus dar în sens invers: cuprul se dizolvă şi formează $CuSO_4$ iar ionii Zn^{2+} se descarcă pe electrodul metalic din zinc, astfel că starea de echilibru iniţială este restabilită. La variaţii infinit de mici ale diferenţei de potenţial aplicată din exterior, mai mari sau mai mici decît t.e.m. proprie a elementului, reacţiile electrochimice au loc cantitativ şi într-un sens şi în celălalt.

Tipul reprezentativ de element galvanic ireversibil este elementul Volta, cu următorul lanţ electrochimic:

$$(-)\ Zn^0 / H_2SO_4\ aq / Cu^0\ (+)$$

Cînd elementul este pus să debiteze curent electric, reacţiile ce au loc pot fi redate prin:

la polul negativ: $Zn^0 \longrightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$

la polul pozitiv: $2H^+ + 2\ e^- \longrightarrow H_2$

Deci, zincul se dizolvă cu formare de sulfat de zinc, iar la electrodul pozitiv se degajă hidrogen, care părăseşte sistemul. Dacă se aplică din exterior o tensiune contra electromotoare cu puţin mai mare decît tensiunea proprie a elementului Volta, atunci cuprul se va dizolva iar la electrodul de zinc se va descărca ionul H^+, dar starea iniţială nu mai poate fi realizată deoarece reacţia chimică nu are loc exact în sens invers iar H_2 format se degajă, reintroducerea lui în sistem fiind imposibilă.

Elementele galvanice reversibile se caracterizează printr-o t.e.m. aproape constantă pe cea mai mare durată de funcţionare; elementele ireversibile au tensiunea electromotoare mai mare la început, dar ea va scădea pe măsură ce timpul de funcţionare se prelungeşte.

V.2.- Variaţia tensiunii electromotoare cu temperatura

Considerînd sistemul electrochimic reversibil ca pe un sistem termodinamic funcţionînd la temperatură şi presiune constante, lucrul maxim util produs de element va fi egal cu variaţia entalpiei libere a sistemului. Presupunînd că în reacţiile care au avut loc în pilă s-a transformat 1 mol de substanţă, cantitatea de electricitate transferată în acest proces va fi egală cu zF, unde F este constanta lui Faraday iar z numărul de echivalenţi-gram de substanţă transformată la electrozi conform ecuaţiei reacţiei chimice, z putînd fi definit şi ca numărul de moli de electroni schimbaţi în reacţiile de electrod. Lucrul electric produs prin transformarea acestei cantităţi de substanţă va fi zFE jouli; în care E este t.e.m. ce apare la bornele elementului galvanic.

Lucrul electric produs de sistem este egal, la temperatură şi presiune constantă, cu variaţia entalpiei libere şi pentru sistemul considerat va fi:

$$\Delta G = - z F E \qquad (V.1)$$

Dar,

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \qquad (V.2)$$

în care ΔH reprezintă variaţia entalpiei iar ΔS variaţia entropiei sistemului, la temperatură şi presiune constantă.Din relaţia (V.2) rezultă că, pentru un sistem reversibil din punct de vedere termodinamic, variaţia entalpiei libere a sistemului este egală,la temperatură şi presiune constantă, cu variaţia entalpiei sistemului minus căldura absorbită de sistem în timpul transformării reversibile. Această căldură, $T \Delta S$, este egală cu $-T(\frac{\partial \Delta G}{\partial T})_P$ şi de aici rezultă că relaţia (V.2) poate fi pusă sub forma cunoscută a ecuaţiei Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G = \Delta H + T(\frac{\partial \Delta G}{\partial T})_P \qquad (V.3)$$

Din ecuaţiile (V.1) şi (V.3) rezultă,prin substituţie:

$$- z E F = \Delta H - T z F (\frac{\partial E}{\partial T})_P \qquad (V.4)$$

sau:

$$E = - \frac{\Delta H}{zF} + T (\frac{\partial E}{\partial T})_P \qquad (V.5)$$

Din relaţia (V.5) rezultă pentru ΔH expresia:

$$\Delta H = - zF \left[E - T (\frac{\partial E}{\partial T})_P \right] \qquad (V.6)$$

cunoscută sub numele " ecuaţia Gibbs-Helmholtz".

In numeroase cazuri, ΔH poate fi determinat calorimetric; în cazul unei pile reversibile, ΔH poate fi calculat pe baza t.e.m. şi a coeficientului de temperatură, amebele determinate experimental.

Astfel, pot fi comparate valorile entalpiei determinate calorimetric cu cele calculate, pentru elementele reversibile, în condiţii de presiune şi temperatură constantă. In tabelul (V.1) sînt indicate, pentru cîteva pile, valorile ΔH obţinute prin determinări calorimetrice şi electrochimice.

Tabelul V.1:

Valorile ΔH (kJouli) pentru cîteva elemente galvanice, obţinute prin măsurări calorimetrice şi electrochimice.

Elementul galvanic	ΔH, kJouli	
	calorimetric	electrochimic
$Zn / ZnSO_{4\,aq} // CuSO_{4\,aq} / Cu$ (Daniell)	- 23,071	- 23,467
$Pb / H_2SO_{4\,aq} / PbO_2$ (acumulatorul acid)	- 40,534	- 40,522
$Hg, Hg_2SO_4 // ZnSO_{4\,aq}, Zn(Hg)$ (Clark)	- 33,943	34,273
$Hg, Hg_2Cl_2 / KCl_{aq} // KOH_{aq} / Hg_2O, Hg$	13,305	15,522

Din tabel rezultă o bună concordanţă între cele două serii de valori, ţinînd seama de erorile metodei calorimetrice şi acelea provenite din măsurarea coeficientului de temperatură, ambele metode fiind afectate de erori experimentale, inerente sistemului de măsurare.

A existat părerea că energia unei reacţii chimice, capabilă să producă un lucru extern, poate fi obţinută prin măsurarea entalpiei de reacţie: $-\Delta H = z F E$.

Dar, din relaţia (V.6) rezultă că acest lucru nu este posibil decît dacă $T = 0$ (adică $t^0 = -273^0C$) sau termenul

$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 0$, adică entalpia liberă ΔG nu variază în funcţie de temperatură.

Din ecuaţiile termodinamicii rezultă:

$$- z F T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = - Q \qquad (V.7)$$

şi ţinînd seama de relaţia (V.4), rezultă:

$$\Delta G = \Delta H - Q \qquad (V.8)$$

în care Q este căldura absolută sau cedată de elementul care funcţionează reversibil şi produce energie electrică.

Să presupunem două calorimetre în care se introduc un element galvanic cu o rezistenţă internă foarte mică şi un receptor de energie, R (cu o rezistenţă foarte mare, astfel aleasă încît elementul galvanic P să funcţioneze aproximativ în condiţii de reversibilitate). Dacă în elementul P (fig.V.2) au loc reacţii chimice, căldura dezvoltată în calorimetrul B este egală cu variaţia entalpiei libere, ΔG (cu excepţia unei mici pierderi pe rezistenţa internă a elementului galvanic).

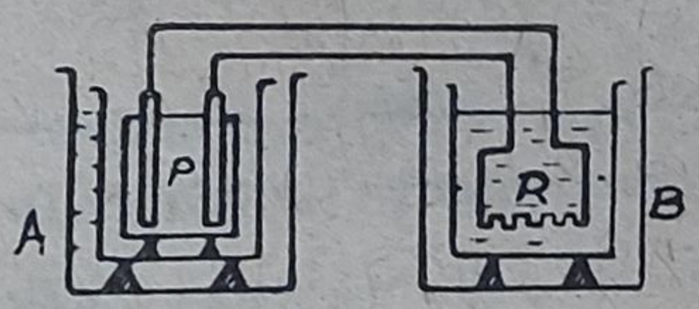


Fig. V.2: Măsurarea calorimetrică a interconversiei energiei chimice şi energiei electrice.

Energia transportată dinspre elementul galvanic înspre calorimetrul B este transformată în lucru util, obţinut sub formă de căldură. Căldura absorbită din calorimetrul A este egală cu termenul Q din relaţia (V.8) corectat cu o mică pierdere prin efect Joule pe rezistenţa internă a elementului (pierdere presupusă, deasemenea, foarte mică). In practică sînt posibile trei cazuri:

a) $\frac{dE}{dT} < 0$, tensiunea electromotoare scade cu ridicarea temperaturii; în acest caz, $z F T (\frac{dE}{dT}) < 0$ şi respectiv $Q < 0$. Din ecuaţia (V.8) rezultă: $\Delta G = \Delta H + Q$; reacţia este exotermă, cedează căldură mediului exterior ($\Delta G > \Delta H$), deci dacă pila este izolată termic se va încălzi.

b) $\frac{dE}{dT} > 0$, tensiunea electromotoare creşte cu creşterea temperaturii; în acest caz, $z F T (\frac{dE}{dT}) > 0$ şi respectiv $Q > 0$. Din ecuaţia (V.8) rezultă: $\Delta G = \Delta H - Q$ şi respectiv $\Delta H > \Delta G$. Reacţia este endotermă; sistemul adsoarbe căldură din mediul exterior.

Dacă sistemul este izolat, pila va adsorbi căldură chiar din interiorul sistemului şi se va răci.

c) $\frac{dE}{dT} = 0$, tensiunea electromotoare nu variază cu temperatura. In acest caz, $z F T (\frac{dE}{dT}) = 0$ şi respectiv $Q = 0$, deci sistemul nu efectuează nici un schimb de căldură cu mediul exterior. Din ecuaţia (V.7) rezultă că

$$Q = zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p .$$

Dacă variaţia de temperatură nu este prea mare, relaţia precedentă poate fi înlocuită prin: $Q = zFT(\frac{\Delta E}{\Delta T})_p$, în care ΔE este variaţia tensiunii electromotoare a pilei pentru o variaţie finită şi măsurabilă a temperaturii, ΔT.

Variaţia entalpiei se poate calcula din ecuaţia (V.6), în care termenul $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ este înlocuit prin $\left(\frac{\Delta E}{\Delta T}\right)_p$, considerînd că variaţiile finite ale t.e.m. şi temperaturii sînt accesibile determinărilor experimentale:

$$\Delta H = - z F E + z F T (\frac{\Delta E}{\Delta T})_p \qquad (V.9)$$

In tabelul (V.2) sînt indicate rezultatele obţinute pentru calculul entalpiei de reacţie cu ajutorul ecuaţiei Gibbs-Helmholtz, pentru cîteva elemente galvanice.

Tabelul V.2:

Entalpii de reacţie calculate cu ajutorul ecuaţiei Gibbs-Helmholtz.

Elementul galvanic şi reacţia electrochimică	E volţi (25°C)	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	ΔG calc. (Jouli)	ΔH calc. (Jouli)	ΔH exprim. (Jouli)
$Pb^0, PbCl_2/HCl_{aq}/AgCl, Ag^0$ $Pb^0 + 2AgCl \rightarrow PbCl_2 + 2Ag^0$	0,4900	$-1,86.10^{-4}$	-94,509	-105,210	-101,030
$Tl^0, TlCl/NaCl_{aq}/AgCl, Ag^0$ $Tl + AgCl \rightarrow TlCl + Ag$	0,7790	$-0,47.10^{-4}$	-75,156	+76,364	-76,076
$Ag^0, AgCl/HCl_{aq}/HgCl, Hg^0$ $Ag^0 + HgCl \rightarrow AgCl + Hg^0$	0,0455	$+3,38.10^{-4}$	-4,389	+5,329	+7,942

V.3.- Variaţia tensiunii electromotoare cu presiunea

Dependenţa tensiunii electromotoare a unui element galvanic de presiune se poate calcula considerînd dependenţa entalpiei libere de presiune:

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T \qquad (V.10)$$

Dar, $\Delta G = - zFE$, de unde rezultă:

$$-\frac{\Delta V}{zF} = \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T \qquad (V.10')$$

Dacă sistemul electrochimic este format numai din faza solide şi lichide, ΔV poate fi considerat neglijabil şi în consecinţă t.e.m. este practic independentă de presiune. Dacă sistemul conţine şi gaze care participă la reacţie în cantităţi ce se modifică în timpul reacţiei, atunci influenţa presiunii

asupra t.e.m. este apreciabilă. Integrînd ecuaţia (V.10') între limitele 1 şi P, rezultă:

$$E_P = E_1 - \frac{1}{zF}\int_1^P V dP \qquad (V.11)$$

In cazul unei pile formată din lanţul electrochimic:

$Pt(H_2) / HCl\ (0,1\ m) / Hg_2Cl_2 / Hg$, reacţia care are loc va fi:

$$H_2 + 2H_2O + \left[Hg_2Cl_2\right] \rightleftharpoons 2Hg + 2H_3O^+ + 2Cl^-$$

Variaţia totală de volum va fi:

$$\Delta V = 2V_{Hg} + 2V_{HCl_{aq}} - V_{(Hg_2Cl_2)} - V_{H_2} - 2\,V_{H_2O} \qquad (V.12)$$

Volumele fazelor lichide şi solide pot fi neglijate ca fiind practic constante, de unde:

$$\Delta V = - V_{H_2} \qquad (V.13)$$

La integrarea relaţiei (V.11) ΔV trebuie să fie exprimat în funcţie de presiune, dar la presiuni ridicate legea gazelor ideale nu mai poate fi considerată satisfăcătoare de aceea se pre preferă ecuaţia empirică:

$$PV = RT(1 + 5,37.10^{-4}P + 3,5.10^{-8}P^2) \qquad (V.14),$$

care, substituită în relaţia (V.11) conduce la:

$$E_P = E_1 + \frac{RT}{2F}\int_1^P \frac{dP}{P} + 5,37.10^{-4}\,dP + 3,5.10^{-8}PdP =$$

$$= E_1 + \frac{RT}{2F}\left[\ln P + 5,37.10^{-4}(P-1) + 1,75.10^{-8}(P^2-1)\right] \qquad (V.15)$$

în care E_1 este t.e.m. pentru $P_{H_2} = 1$, în condiţii date de temperatură şi concentraţie ale electrolitului. Ecuaţia (V.15) a fost verificată experimental pînă la presiuni de 600 atmosfere. La presiuni mai ridicate se observă abateri deoarece volumele celorlalţi componenţi ai pilei nu mai pot fi considerate neglijabile. In limitele în care componenţii gazoşi se comportă ca

gaze ideale se poate folosi relaţia: $V_{H_2} = \frac{RT}{P}$, pentru care integrarea ecuaţiei (V.11) duce la:

$$E_P = E_1 + \frac{RT}{2F} \ln P \qquad (V.16)$$

în care E variază liniar în funcţie de ln P, fapt verificat pînă la log P = 2, adică pînă la P = 200 atm. Comportarea descrisă se poate urmări în graficul (V.3), pentru elementul galvanic cu lanţul $Pt(H_2)$, $HCl/Hg_2Cl_2/Hg$.

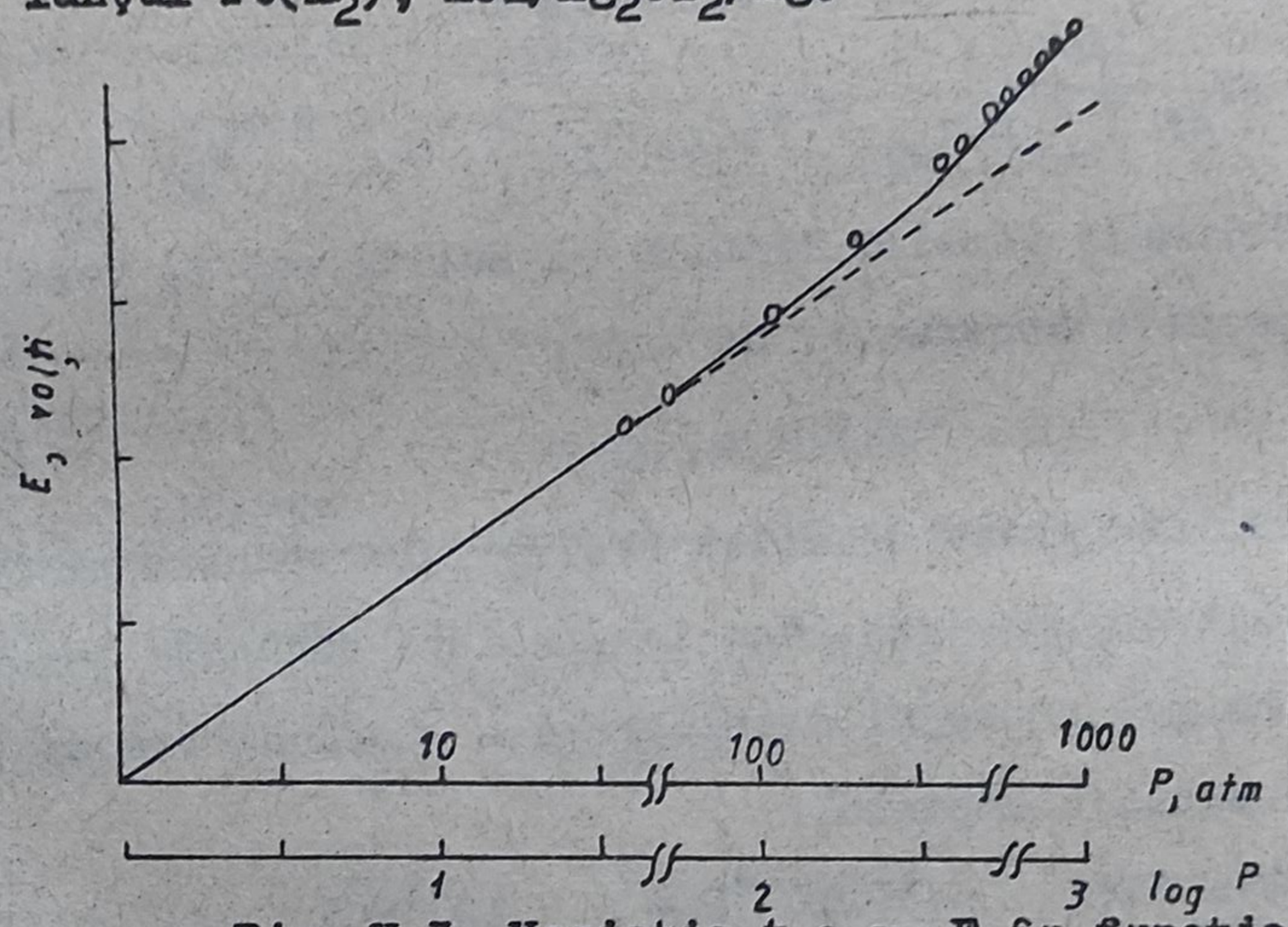


Fig. V.3: Variaţia t.e.m. E în funcţie de presiunea P.

V.4.- Variaţia t.e.m. cu concentraţia

Considerînd un sistem electrochimic în care se produce reacţia

$$aA + bB + \ldots \rightleftharpoons mM + nN + \ldots \qquad (V.17)$$

în care A, B ... sînt speciile de atomi care reacţionează, M, N,... speciile chimice care rezultă din reacţie, iar a,b...., m,n,... sînt coeficienţi stoichiometrici;

Dar, $\Delta G = \sum \mu_2 - \sum \mu_1$ (V.18)

iar pentru starea standard, $\Delta G^\circ = \sum \mu_2^\circ - \sum \mu_1^\circ$ (V.19)

Considerînd expresia potenţialului chimic:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \qquad (V.20)$$

rezultă:

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln a_i$$

Conform ecuaţiilor (V.18) şi (V.19):

$$\Delta G = (m\mu_M + n\mu_N + \cdots) - (a\mu_A + b\mu_B + \cdots) \qquad (V.21)$$

respectiv:

$$\Delta G^\circ = (m\mu_M^\circ + n\mu_N^\circ + \cdots) - (a\mu_A^\circ + b\mu_B^\circ + \cdots) \qquad (V.22)$$

Făcînd diferenţa $\Delta G - \Delta G^\circ$ se obţine:

$$\Delta G - \Delta G^\circ = \left[m(\mu_M - \mu_M^\circ) + \cdots\right] - \left[a(\mu_A - \mu_A^\circ) + \cdots\right]$$

în care substituind expresiile: $\mu_i - \mu_i^\circ$

rezultă:

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT\left[\left(\ln a_M^m + \ln a_N^n + \cdots\right) - \left(\ln a_A^a + \ln a_B^b + \cdots\right)\right]$$

sau:

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln \frac{a_M^m \cdot a_N^n \cdots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdots} \qquad (V.23)$$

Dar, la echilibru, $\Delta G_{ech.} = 0$, deci din relaţia (V.23) rezultă:

$$-\Delta G^\circ = RT \ln \left[\frac{a_M^m \cdot a_N^n \cdots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdots}\right]_{ech.} \qquad (V.24)$$

relaţie care mai poate fi scrisă şi sub forma:

$$-\Delta G^\circ = RT \ln K \qquad (V.25)$$

Ecuaţia (V.23) poate fi scrisă sub forma:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_M^m \cdot a_N^n \cdots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdots}$$

sau:

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln \frac{a_M^m \cdot a_N^n \cdots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdots} \qquad (V.26)$$

Dar, pentru un element galvanic, $\Delta G = - zFE$, şi prin substituire în relaţia (V.26) se obţine:

$$- z F E = - RT \ln K + RT \ln \frac{a_M^m \cdot a_N^n \cdots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdots} ,$$

sau:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M^m \cdot a_N^n \cdots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdots} \qquad (V.27)$$

In cazul în care activităţile participanţilor la reacţia electrochimică ar fi egale cu unitatea, deci pentru starea standard a reacţiei:

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K \quad , \text{ deci}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b \cdots}{a_M^m \cdot a_N^n \cdots}$$

Luînd în consideraţie relaţia (V.16) şi considerînd sensul spontan de desfăşurare a reacţiei de la stînga spre dreapta, se poate scrie în general:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\text{produsul activităţilor reactanţilor}}{\text{produsul activităţilor produşilor de reacţie}} \qquad (V.28)$$

V.3.- Potenţial de electrod; apariţia potenţialului de electrod

Fazele omogene constituie medii izotrope iar această calitate determină şi izotropia forţelor care acţionează între particulele care intră în alcătuirea fazelor. O discontinuitate care apare într-o fază, de exemplu la contactul cu o altă fază, implică modificarea forţelor care acţionează în zona de contact acestea devenind anizotrope. Sub acţiunea acestor forţe, la limita de separare dintre două faze, apare tendinţa de a se for-

ma structuri noi.

Dacă cele două faze în contact sînt un metal şi o soluţie ionică, atunci în urma modificării structurii electrolitului, modificările din metal fiind limitate de rigiditatea acestuia, la interfază se formează un strat cu dublă încărcare electrică, cu o structură proprie mai mult sau mai puţin complicată (în funcţie de natura celor două faze) şi cu o diferenţă de potenţial, localizată în zona de contact. La formarea structurii interfazice participă electronii din metal, ionii din soluţie, moleculele polare ale solventului, ionii solvataţi. Sistemul metal-electrolit comstituie ceea ce se numeşte "electrod" a cărui structură poate fi constituită şi dintr-un lanţ electrochimic mai complicat.

In momentul imersării metalului în electrolit, nici suprafaţa metalului, nici electrolitul nu prezintă exces de sarcini electrice, astfel că zona de contact metal-electrolit este neutră din punct de vedere electric. Formarea unei "structuri" la interfaza metal-soluţie durează un oarecare timp, uneori foarte scurt, pe durata căruia schimbul de sarcină şi ioni între metal şi soluţie ajunge într-o stare de echilibru, care poate fi exprimată prin:

$$M^{z+} + z\,e^- \underset{v_a}{\overset{v_c}{\rightleftharpoons}} M \qquad (V.29)$$

In momentul imersării metalului în soluţie acest schimb va fi de natură chimică, sensul dominant fiind determinat de potenţialul chimic al ionilor din soluţie şi al ionilor de pe suprafaţa metalului, precum şi de barierele de energie corespunzătoare celor două procese indicate în ecuaţia (V.29).

Odată cu producerea unui schimb iniţial la interfaţă (de exemplu trecerea unui ion din soluţie pe metal), atît me-

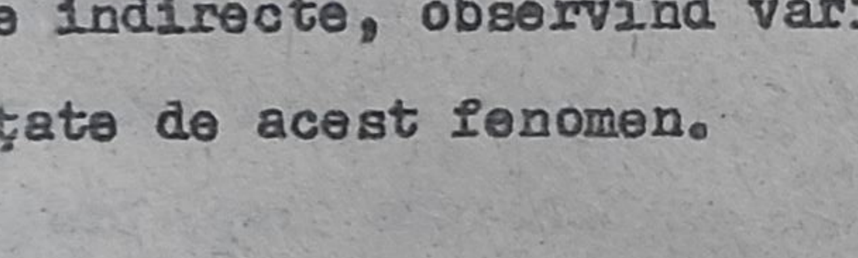
talul cît şi soluţia capătă încărcare electrică, astfel că orice schimb ulterior între metal şi soluţie va fi influenţat de cîmpul electric creat; acest schimb va avea loc pînă la realizarea unei stări de echilibru, cînd vitezele celor două procese (vezi rel.V.29) devin egale.

Sarcinile electrice care participă la acest transfer determină, ceea ce se numeşte "curent de schimb", notat convenţional prin i_o.

Schimbul ionic între metal şi soluţie nu poate fi pus în evidenţă prin metode analitice obişnuite, deoarece la acest schimb participă cantităţi destul de mici de substanţă, dar poate fi dovedit folosind izotopul radioactiv al ionului care participă la schimb. Deasemenea, structura stratului dublu de la interfază nu poate fi observată cu mijloace obişnuite deoarece acest strat are o grosime de ordinul diametrelor ionice. Dar, apariţia stratului dublu poate fi pusă în evidenţă prin metode indirecte, observînd variaţia unor mărimi care sînt influenţate de acest fenomen.

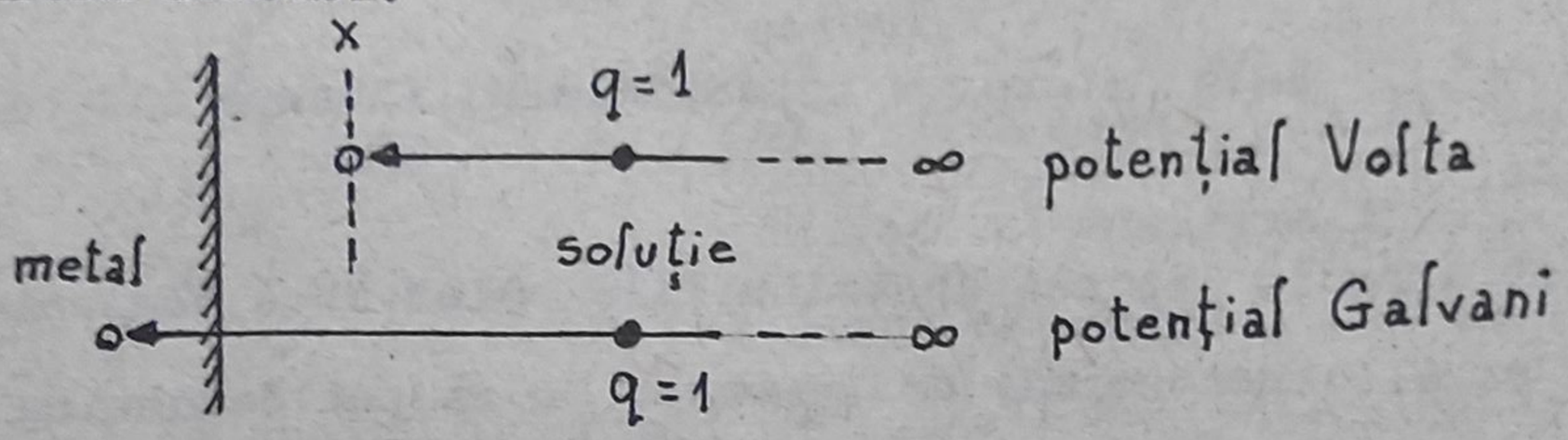
V.6.- Potenţialul Volta şi potenţialul Galvani; potenţialul electrochimic

Potenţialul electrostatic în punctul x se defineşte ca fiind lucrul efectuat pentru deplasarea unei sarcini electrice unitare, în vid, de la infinit pînă în punctul x.



Dacă sarcina electrică trebuie să traverseze medii materiale cu diferite densităţi, definirea potenţialu-

lui nu mai este atît de simplă şi implică considerarea proprietăţilor electrice şi chimice ale particulei purtătoare de sarcină (electron, ion...). In cazul particulelor încărcate care participă la schimbul localizat la o interfază metal-soluţie, se definesc mai multe componente ale potenţialului, conform schemei:



Lucrul efectuat pentru transportarea unei sarcini electrice unitare de la infinit pînă la punctul x (în afara fazei solide) se numeşte "potenţial Volta" (sau "potenţial extern"), iar lucrul efectuat pentru transportarea sarcinii electrice de la infinit pînă în interiorul fazei solide (metalului) se numeşte "potenţial Galvani" (sau "potenţial intern").

Producerea şi evoluţia proceselor chimice care au loc la interfaza metal-soluţie ionică (procese electrochimice) sînt determinate de gradientul de potenţial electrochimic, definit prin $-\left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial x}\right)_{p,T}$, în care $\bar{\mu}$ este potenţialul electrochimic iar x reprezintă o coordonată, care poate fi şi distanţa. Condiţia de echilibru a procesului electrochimic este dată de $d\bar{\mu} = 0$ şi corespunde unei valori constante a potenţialului electrochimic.

Potenţialul electrochimic

După Lange, Guggenheim, Brönsted şi alţii, potenţialul electrochimic este constituit din două componente: potenţialul chimic, μ_i şi componenta electrostatică, $z_i F \varphi$, deci:

$$\bar{\mu}_i^{\alpha} = \mu_i^{\alpha} \pm z_i F \varphi^{\alpha} \qquad (V.30)$$

în care z_i este sarcina electrică a particulelor de specie i;
φ^{α} este potenţialul intern (Galvani) al fazei α (metal sau soluţie).

Variaţia potenţialului electrochimic la traversarea suprafeţei care delimitează două faze se exprimă prin:

$$\Delta \bar{\mu}_i = \Delta \mu_i \pm z_i F \Delta \varphi \qquad (V.31)$$

în care $\Delta \varphi$ este diferenţa potenţialelor interne ale celor două faze.

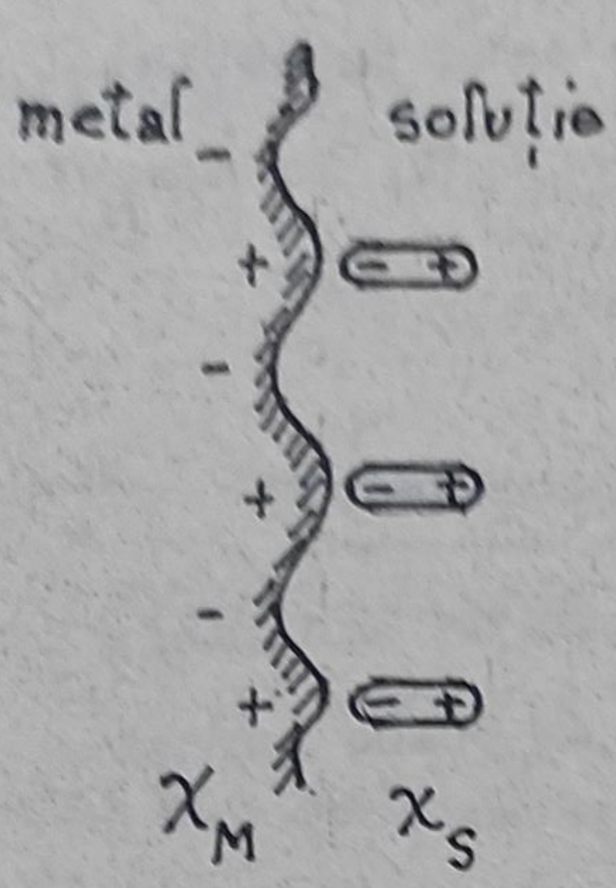
Nu se pot aprecia separat contribuţiile celor două componente, chimică şi electrostatică; deasemenea, nu se pot determina experimental.

La rîndul său, potenţialul intern (Galvani) este constituit din două componente: componenta ψ, care reprezintă excesul de sarcină la suprafaţa fazei şi constituie "potenţialul Volta" (sau "potenţialul extern"); a doua componentă, χ, corespunde interacţiunii suprafeţei cu dipolii superficiali, interacţiune care se manifestă prin orientarea dipolilor; deci:

$$\Delta \varphi = \Delta \psi + \Delta \chi \qquad (V.32)$$

în care ψ este numeric egal cu lucrul efectuat pentru aducerea sarcinii electrice unitare de la infinit pînă la un punct exterior fazei α (în afara forţelor cu rază mică de acţiune);
φ este numeric egal cu lucrul efectuat pentru aceeaşi operaţie, dar pentru un punct din interiorul fazei α ; χ este lucrul efectuat pentru învingerea forţelor de interacţiune dintre dipolii orientaţi la suprafaţa fazei α ; χ este format din două componente:

χ_M reprezintă contribuţia asimetriilor dintre sarcinile ionice şi electronii de pe suprafaţa metalului;



χ_S reprezintă contribuţia dipolilor permanenţi ai solventului.

Relaţia:

$$\Delta \bar{\mu}_i = \Delta \mu_i \pm z_i F \Delta \varphi$$

poate fi aplicată în mai multe cazuri:

a).- două faze identice din punct de vedere chimic se află în echilibru (de exemplu, doi conductori identici de cupru, conectaţi la bornele unei surse de curent continuu şi ale unui voltmetru montat în serie):

$$z_{\bar{e}} = -1 \; ; \quad \Delta \varphi = \frac{\Delta \bar{\mu}_{\bar{e}}}{F} \; ; \quad \Delta \mu_{\bar{e}} = 0 \; ;$$

b).- doi conductori metalici diferiţi legaţi între ei:

$$z_{\bar{e}} = -1 \; ; \quad \Delta \bar{\mu}_{\bar{e}} = 0 \; ; \quad \Delta \mu_{\bar{e}} = F \Delta \varphi \; ,$$

$\Delta \varphi$ fiind diferenţa de potenţial la contactul dintre două metale şi este proporţională cu potenţialele chimice ale electronilor din cele două faze diferite (metale diferite);

c).- cazul unui metal aflat în schilibru cu ionii săi solvataţi ($Zn \,/\, Zn^{2+}_{aq}$):

$$z_{Zn^{2+}} = +2 \; ; \quad \Delta \bar{\mu}_{Zn^{2+}} = 0 \; ;$$

$$\Delta \mu^{-}_{Zn^{2+}} = -2F \Delta \varphi \; ; \quad \Delta \mu_{Zn^{2+}} = \mu^{M}_{Zn^{2+}} - \mu^{S}_{Zn^{2+}} \; ;$$

$$\mu^{M}_{Zn^{2+}} = \mu^{oM}_{Zn^{2+}} + RT \ln a^{M}_{Zn^{2+}} \; ;$$

$$\mu^{S}_{Zn^{2+}} = \mu^{oS}_{Zn^{2+}} + RT \ln a^{S}_{Zn^{2+}} \; ;$$

$$\Delta \mu_{Zn^{2+}} = (\mu^{oM}_{Zn^{2+}} - \mu^{oS}_{Zn^{2+}}) + RT \ln \frac{a^{M}_{Zn^{2+}}}{a^{S}_{Zn^{2+}}} \; ; \quad a^{M}_{Zn^{2+}} = 1 \; ;$$

$$\Delta \varphi = \Delta \varphi^{o} + \frac{RT}{2F} \ln a^{S}_{Zn^{2+}}$$

deci s-a ajuns la o oxpresaio a potenţialului intern (Galvani) dată de o relaţie de tip Nernst.

Dintre potenţialele prezentate în acest paragraf, singurul accesibil unor determinări experimentale este potenţialul extern (Volta) pe care îl folosim, în mod curent, în practica de laborator.

V.7.- Echilibrul în sistemele electrochimice

In cazul unui sistem chimic, condiţia de echilibru în condiţii experimentale izoterme-izobare, se poate exprima prin:

$$d G = \sum \mu_i \, dn_i = 0 \qquad (V.33)$$

care spune că în sistem nu are loc un fenomen de difuzie dacă potenţialul chimic al componentelor sistemului este acelaşi în toate punctele acestuia; sau, în sistem nu se va produce nici o reacţie dacă suma potenţialelor chimice ale reactanţilor este egală cu suma potenţialelor chimice ale produşilor de reacţie posibili.

Dacă interfaţa metal-electrolit nu este încărcată electric, sistemul se poate considera un sistem chimic; dar, din momentul formării unui strat dublu electric şi al apariţiei unui salt de potenţial, sistemul devine electrochimic şi prezintă proprietăţi specifice. Pentru sistemul electrochimic se consideră potenţialul electrochimic:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i \pm z_i F \varphi \qquad (V.34)$$

Potrivit acestei relaţii, potenţialul electrochimic al unui element reprezintă lucrul electrochimic (chimic + electric), sau variaţia entalpiei libere electrochimice, $\Delta \bar{G}$, la introducerea unui mol de particule încărcate în interiorul unei faze încărcate; potenţialul electrochimic va fi:

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$$

Din relaţia (V.34) rezultă:

$$\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial x} = \frac{\partial \mu_i}{\partial x} + z_i F \frac{\partial \varphi}{\partial x} \qquad (V.35)$$

Gradientul potenţialului chimic, $\frac{\partial \mu_i}{\partial x}$, constituie forţa care determină difuzia pură, gradientul potenţialului electric, $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$, determină migrarea pură, iar gradientul potenţialului electrochimic, $\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial x}$, poate fi considerat ca fiind forţa motrice totală pentru transportul speciilor încărcate, acest transport efectuîndu-se atît prin difuzie, cît şi prin migrare.

Pentru ca o interfaţă să se găsească la echilibru, aceasta nu trebuie să fie străbătută de particule încărcate; altfel zis, gradientul potenţialului electrochimic să fie egal cu zero: $\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial x} = 0$; în acest caz valoarea potenţialului electrochimic pe distanţa considerată perpendicular pe interfaţă, este constantă: $\bar{\mu}_i^M = \bar{\mu}_i^S$ (acelaşi potenţial şi în soluţie şi pe metal).

Această egalitate a potenţialelor implică şi o egalitate a entalpiilor libere electrochimice şi în consecinţă variaţia entalpiei libere electrochimice va fi nulă:

$$d\bar{G} = \left[\sum \bar{\mu}_i n_i\right]_{final} - \left[\sum \bar{\mu}_i n_i\right]_{initial} = 0$$

condiţie care se realizează atunci cînd: $\bar{\mu}^M_{M^{z+}} = \bar{\mu}^S_{M^{z+}}$

adică atunci cînd potenţialul electrochimic al ionilor din metal este egal cu potenţialul electrochimic al ionilor din soluţie.

La atingerea stării de echilibru, variaţia entalpiei libere pentru producerea reacţiei de transfer (trecerea ionilor

prin interfaţa M/M^{z+}) este nulă:

$$d\bar{G} = \bar{\mu}_M - \bar{\mu}_{M^{z+}} - z\bar{\mu}_e = 0$$

V.8.- Expresia potenţialului de electrod

Potenţialele electrozilor care intră în componenţa elementelor galvanice depind de concentraţiile ionilor care determină aceste potenţiale. Considerînd cazul în care elementul este constituit din două metale (electrozi) imersaţi într-un electrolit care conţine cationii metalelor, ecuaţia chimică care exprimă reacţia din elementul galvanic dat este:

$$M_1 + M_2^{z+} \rightleftharpoons M_1^{z+} + M_2 \qquad (V.36)$$

Potrivit relaţiei (V.28) şi considerînd că atunci cînd pila debitează energie, reacţia (V.36) decurge de la stînga la dreapta, t.e.m. este dată de:

$$E = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M_1} \cdot a_{M_2^{z+}}}{a_{M_1^{z+}} \cdot a_{M_2}} \qquad (V.37)$$

z fiind valenţa ionilor care participă la reacţia (V.36).

Considerînd reacţiile partiale care au loc la fiecare din cei doi electrozi, pe baza reacţiei (V.36) se poate scrie că:

$$M_1 \rightleftharpoons M_1^{z+} + z\,e^-$$

şi,

$$M_2^{z+} + z\,e^- \rightleftharpoons M_2$$

In mod analog şi relaţia (V.37) poate fi privită ca fiind suma a două ecuaţii, corespunzătoare reacţiilor parţiale de la electrozi:

$$E = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_1^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M_1}}{a_{M_1}^{z+}} + \mathcal{E}_2^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M_2}^{z+}}{a_{M_2}} \qquad (V.38)$$

în care $\mathcal{E}_1^o$ şi $\mathcal{E}_2^o$ reprezintă "potenţialele de electrod standard". In acest caz, potenţialele celor doi electrozi pot fi exprimate prin:

$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_1^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M_1}}{a_{M_1^{z+}}} \qquad (V.39)$$

şi

$$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_2^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M_2^{z+}}}{a_{M_2}} \qquad (V.40)$$

Generalizînd aceste relaţii se poate scrie:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\text{activitatea reactantului}}{\text{activitatea produsului de reacţie}} \qquad (V.40')$$

Considerînd sistemul electrochimic format dintr-un electrod de cupru imersat în soluţia apoasă a unei sări solubile de cupru, ecuaţia de echilibru va fi: $Cu^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Cu$.

Potrivit relaţiei (V.40'), pentru această reacţie de reducere se poate scrie:

$$\mathcal{E}_{Cu} = \mathcal{E}_{Cu}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}} \qquad (V.41)$$

Deoarece activitatea cuprului este, prin convenţie, egală cu unitatea, relaţia (V.41) devine:

$$\mathcal{E}_{Cu} = \mathcal{E}_{Cu}^o + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}} \qquad (V.41\ a)$$

Potenţialul de electrod standard, $\mathcal{E}^o$, este o mărime constantă ce depinde de temperatură şi este specifică sistemului metal-cationul metalului, în starea standard. În practică relaţia (V.41,a) se scrie folosind logaritmii zecimali, deci:

$$\mathcal{E}_{Cu} = \mathcal{E}_{Cu}^o + \frac{2{,}303\ RT}{2\ F} \log a_{Cu^{2+}} \qquad (V.41,b)$$

Pentru $T = 273^o + 25^o$, raportul $2{,}303\ RT/2F = 0{,}030$ V,

deci (V.41,b) devine:

$$\varepsilon_{Cu} = \varepsilon^{o}_{Cu} + 0{,}030 \log a_{Cu^{2+}} \qquad (V.41,c)$$

In tabelul V.3 sînt indicate valorile raportului 2,303 RT/zF pentru cîteva temperaturi şi pentrzu z = 1.

Tabelul V.3:

Valorile raportului 2,303 RT/F pentru diferite temperaturi

Temperatura (^{o}C)	$\frac{2{,}303\ RT}{F}$ (V)	Temperatura (^{o}C)	$\frac{2{,}303\ RT}{F}$ (V)
0	0,05421	30	0,06013
18	0,05776	35	0,06115
20	0,05816	40	0,06212
25	0,05915	50	0,06411

Din relaţia (V.41,c) rezultă că pentru o variaţie de zece ori a activităţii ionilor determinanţi de potenţial, valoarea lui ε variază cu 0, 030 Volţi. O micşorare de zece ori a activităţii ionilor de cupru deplasează potenţialul electrodului cu 0,030 Volţi spre valori mai negative. Pentru activitatea ionilor de cupru egală cu unitatea ($a_{Cu^{2+}} = 1$), avem:

$\varepsilon_{Cu} = \varepsilon^{o}_{Cu} = + 0{,}3370$ V (25°C), în soluţii ionice acide.

Pentru o concentraţie a ionilor de cupru de 10^{-6} mol ion/litru, potenţialul de echilibru al electrodului descreşte de la + 0,3370 V la + 0,157 V.

Ecuaţia potenţialului de electrod, în forma generalizată:

$$\varepsilon = \varepsilon^{o} + \frac{RT}{zF} \ln a_{ion} \qquad (V.42)$$

poartă numele de "ecuaţia lui Nernst". Această ecuaţie poate

fi dedusă folosind comsiderente statistice. Folosind ecuaţia de echilibru metal $\rightleftharpoons$ soluţie sub forma:

$$\left[M^{+}\right] + x\,H_2O \rightleftharpoons M(H_2O)^{+} + 1\,e^{-} \qquad (V.43)$$

ion în reţea ion hidratat

în care constantele de viteză ale celor două reacţii opuse sînt k_1 pentru reacţia de reducere şi k_2 pentru reacţia de oxidare.

Din valoarea potenţialului $\mathcal{E}$ care se stabileşte la interfaţa electrod-soluţie, o fracţiune α frînează trecerea ionilor în soluţie iar fracţiunea $1-\alpha$ favorizează această trecere. Deci, în procesul de oxidare, entalpia liberă se va micşora cu o cantitate $\alpha\, zF\,\mathcal{E}$ pentru ionii care trec de pe metal în soluţie (oxidare) şi se va mări cu o cantitate $(1-\alpha)zF\,\mathcal{E}$ pentru ionii care trec din soluţie pe metal (reducere). Viteza procesului de oxidare, considerînd că distribuţia energetică urmează legea lui Boltzmann, va fi:

$$v_2 = k_2 \exp\left(\frac{\alpha\, zF\,\mathcal{E}}{RT}\right) \qquad (V.44)$$

iar pentru reducere:

$$v_1 = k_1 a \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF\,\mathcal{E}}{RT}\right) \qquad (V.45)$$

La echilibru, cele două viteze devin egale, deci:

$$a\,k_1 \exp\left(-\frac{zF\mathcal{E}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha zF\mathcal{E}}{RT}\right) = K_2 \exp\left(\frac{\alpha zF\mathcal{E}}{RT}\right) \qquad (V.46)$$

de unde:

$$k_2 = a k_1 \exp\left(-\frac{z\,F\mathcal{E}}{RT}\right)$$

Prin logaritmare se obţine:

$$\ln k_2 = \ln a\, k_1 - \frac{z\,F\mathcal{E}}{R\,T}\,, \text{ de unde:}$$

$$\varepsilon = \frac{RT}{zF} \ln \frac{K_1}{K_2} + \frac{RT}{zF} \ln a_{ion} \text{ , sau:}$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{R\,T}{z\,F} \ln a_{ion} \qquad (V.47)$$

V.9.- Potenţialul zero arbitrar; convenţia pentru semnul potenţialului de electrod

Potenţialul unui electrod singular nu poate fi măsurat deoarece metodele de măsură implică închiderea unui circuit, ceea ce nu este posibil cu un singur electrod. Dar, dacă electrodul cercetat este asociat cu un al doilea electrod, considerat ca electrod de referinţă (sau de comparaţie), se poate măsura t.e.m. produsă de pila astfel formată. In cazul în care potenţialul electrodului de referinţă ar fi, în valoare absolută, egal cu zero, măsurarea t.e.m. ar indica direct valoarea potenţialului electrodului cercetat. Studiile întreprinse pentru a se găsi un electrod cu potenţial propriu egal cu zero au dat rezultate negative, astfel încît, prin convenţie internaţională, s-a luat hotărîrea ca electrodul cu potenţial nul să fie ales prin consens, iar valorile celorlalte potenţiale de electrod să se raporteze la acest electrod de referinţă convenţional.

Drept electrod de referinţă, cu valoarea zero la orice temperatură, s-a ales potenţialul de echilibru al hidrogenului gazos, la presiunea standard de o atmosferă, faţă de ionii de hidrogen, aflaţi în soluţie la o activitate egală cu unitatea. Acest potenţial este numit "potenţialul reversibil standard al electrodului de hidrogen", prescurtat E.S.H.

Cum hidrogenul gazos nu poate constitui singur un elec-

trod propriu-zis, s-a considerat ca potenţial al hidrogenului potenţialul unui electrod de platină platinată, saturat cu hidrogen gazos, în raport cu o soluţie apoasă care conţine ioni de hidrogen (de exemplu o soluţie de HCl). Intre electrodul de platină platinată şi soluţia acidă se stabileşte un echilibru al reacţiei de interconversie:

$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2$$

Electrodul de platină are funcţia de conductor electric şi de catalizator pentru reacţia de interconversie între ionii de hidrogen şi hidrogenul molecular adsorbit de platină. Se consideră că acest electrod, astfel construit, are un potenţial propriu egal cu zero la orice temperatură, coeficientul lui de temperatură fiind deasemenea nul.

Concentraţia hidrogenului gazos este considerată egală cu presiunea parţială a gazului din sistemul electrochimic al electrodului de hidrogen. Activitatea ionilor de hidrogen nu poate fi identificată cu concentraţia acestora fără a se face o eroare mai mică de 10 %, decît numai pentru soluţii cu concentraţii sub 0,01 m. Dacă, electrolitul utilizat este acidul clorhidric, o activitate a ionilor de hidrogen egală cu unitatea ar corespunde unei concentraţii de aproximativ 1,2 m la 25°C. In mod similar se defineşte potenţialul standard de electrod şi pentru alte lanţuri electrochimice (fără a fi considerate ca electrozi de referinţă), ca fiind potenţialul corespunzător echilibrului reversibil între element şi soluţia apoasă a ionilor săi, cu activitatea egală cu unitatea. Astfel apare clar sensul potenţialului de electrod standard, ε°, din relaţia (V.42).

Starea standard este o stare ipotetică, de definiţie,

care nu se realizează însă practic, din care cauză ca electrozi de referinţă pentru determinările experimentale, se folosesc alţi electrozi decît electrodul standard de hidrogen (electrozi de referinţă secundari).

Convenţia pentru semnul potenţialului de electrod

Pentru starea de echili u a unui electrod reversibil se poate scrie reacţia de electrod: $M^{z+} + z\ e^- \rightleftharpoons M$, din care însă nu rezultă un semn pentru potenţialul de electrod decît dacă considerăm un sens pentru această reacţie, astfel ca să stabilim care specie participantă la reacţie este reactant şi care este produs de reacţie. Rezultă de aici că este necesară o convenţie pentru modul de scriere a reacţiilor şi pentru semnul care se atribuie potenţialului electrodului, astfel încît indiferent de sursa din care provin aceste date, rezultatele calculelor sau măsurătorilor să fie folosite corect de către toţi cercetătorii.

Pentru semnul potenţialului de electrod s-au stabilit deja două convenţii care au fost folosite în electrochimie: "metoda americană", introdusă de Lewis şi Randall şi "metoda europeană", propusă de Gibbs şi Ostwald. In convenţia americană se consideră că semnul "+" (plus) trebuie să fie atribuit potenţialului electrodului la care are loc o reacţie de oxidare, iar semnul "-" (minus) trebuie atribuit potenţialului electrodului la care are loc o reacţie de reducere. In acest fel, sensul convenţional al curentului electric, în circuitul exterior al unui element galvanic (de la "+" la "-") coincide cu sensul real de deplasare a electronilor.

In convenţia europeană, atribuirea semnelor potenţialelor de electrod se bazează pe următorul procedeu: dacă se constituie

un element galvanic în care unul din electrozi ar fi electrodul standard de hidrogen (E.S.H.) considerat ca electrod de referinţă, iar al doilea electrod ar fi tocmai electrodul studiat şi dacă se măsoară t.e.m. cu un instrument de măsură de curent continuu cu rezistenţă internă foarte mare, atunci electrodului studiat i se atribuie univoc un potenţial indicat de borna instrumentului de măsură. Pentru deplasarea normală a acului instrumentului de la stînga la dreapta, electrodul cu potenţialul pozitiv va fi cel conectat la borna (+) a instrumentului, iar electrodul cu potenţial negativ va fi cel conectat la borna (-) a instrumentului. Acest "criteriu instrumental" al convenţiei europene poate fi reprodus experimental cu uşurinţă şi exactitate.

Aplicarea convenţiei "europene" implică şi un anumit mod de scriere a lanţului galvanic format din cei doi electrozi; electrodul de referinţă, adică E.S.H., se scrie la stînga iar electrodul al cărui potenţial vrem să-l stabilim se scrie la dreapta; exemplu:

$$\underbrace{Pt,\ H_2\ /\ H^+}_{E.S.H.}\ //\ \underbrace{Cu^{2+}\ /\ Cu}_{\mathcal{E}_{Cu}}$$

T.e.m. a elementului astfel format va fi egală cu potenţialul electrodului din dreapta minus potenţialul electrodului din stînga:

$$E = \mathcal{E}_{dreapta} - \mathcal{E}_{stînga} \qquad (V.48)$$

Se consideră că t.e.m. E este pozitivă dacă curentul electric va circula prin element de la stînga spre dreapta; dimpotrivă, dacă prin elementul galvanic curentul electric circulă de la dreapta spre stînga, t.e.m. E va avea semn negativ. Deoarece potenţialul E.S.H. este considerat egal cu zero, se constată că

semnul _ .enţialului electrodului studiat va fi dat de semnul t.e.m. E a elemertului galvanic.

Pentru elementul de mai înainte, format din E.S.H. şi un electrod de cupru "polaritatea" electrozilor, stabilită prin "metoda instrumentală", va fi:

$$(-)\ Pt, H_2 / H^+ // Cu^{2+} / Cu\ (+)$$

sensul curentului în interiorul elementului

Curentul electric va circula în exteriorul elementului după sensul convenţional, adică de la "+" la "-" (despre Cu spre Pt), deci în interiorul elementului curentul va circula în sens invers, de la Pt la Cu, adică de la stînga spre dreapta; în acest caz t.e.m. i se va atribui semnul "+" :

$$E = \mathcal{E}_{dr} - \mathcal{E}_{stg} = \mathcal{E}_{Cu} - \mathcal{E}_{ESH}$$

Dar $\mathcal{E}_{ESH} = 0$, deci: $E = \mathcal{E}_{Cu}$.

Potenţialul electrodului de cupru, în contact cu propriii săi ioni, va avea, după convenţia europeană, semnul "+".

In cazul altui electrod, de exemplu Zn / Zn^{2+}, lanţul galvanic se va scrie în acelaşi mod:

$$(+)\ Pt, H_2 / H^+ // Zn^{2+} / Zn\ (-)$$

Polaritatea electrozilor, determinată instrumental, va fi: "+" la Pt şi "-" la Zn, deci curentul va circula, prin element, de la dreapta spre stînga şi, conform regulii enunţate mai înainte,

$$-E = \mathcal{E}_{dr} - \mathcal{E}_{stg} = \mathcal{E}_{Zn} - \mathcal{E}_{ESH} \text{ sau } E = -\mathcal{E}_{Zn}.$$

In convenţia europeană, potenţialul electrodului de zinc, în contact cu ionii săi, este negativ.

Deoarece coexistenţa celor două convenţii poate creea adesea confuzii şi poate îngreuna urmărirea rezultatelor ob-

ţinute de cercetători care folosesc un sistem sau altul, la congresul IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) din 1953 (Stockholm) s-a recomandat adoptarea sistemului de notaţie european. In acest curs s-a folosit, deasemenea, notaţia europeană. Pentru un element galvanic, format din doi electrozi oarecare, t.e.m. a elementului se poate calcula cu ajutorul relaţiei:

$$E = \varepsilon^{(+)} - \varepsilon^{(-)} \qquad (V.49)$$

deci t.e.m. a elementului este dată de diferenţa algebrică dintre potenţialul electrodului care îndeplineşte rolul de pol pozitiv şi potenţialul electrodului cu rol de pol negativ, ambele considerate după convenţia europeană.

Exemplu: în cazul elementului Daniell, format din lanţul galvanic:

$$(-)\ Zn\ /\ Zn^{2+}\ //\ Cu^{2+}\ /\ Cu\ (+)$$

polaritatea electrozilor, stabilită instrumental, este: Zn(-) şi Cu (+), deci:

$$E = \varepsilon^{(+)} - \varepsilon^{(-)} = \varepsilon_{Cu} - \varepsilon_{Zn}$$

şi conform notaţiei europene, vom avea: $\varepsilon^{o}_{Cu} = + 0,3370$ V şi respectiv $\varepsilon^{o}_{Zn} = - 0,7630$ V; t.e.$\overline{m.\sqrt{a}}^{standard}$ elementului Daniell va fi:

$$E^{o} = 0,3370 - (- 0,7630) = 1,1000 \text{ V}$$

V.10.- Determinarea experimentală a t.e.m. şi a potenţialului de electrod

Diferenţa de potenţial dintre un electrod metalic şi o soluţie ionică, deşi există nu este accesibilă unei măsurări directe.

Pentru a măsura potenţialul unei semi-pile metal/soluţie este necesar să o asociem cu o altă semi-pilă astfel încît să alcătuim un element galvanic căruia i se poate măsura t.e.m. Dacă potenţialul unuia dintre electrozii singulari, care participă la formarea elementului galvanic, este cunoscut, sau este considerat în mod arbitrar, ca fiind cunoscut, din valoarea măsurată a t.e.m. a pilei se poate obţine valoarea potenţialului celuilalt electrod. In esenţă, determinarea potenţialului unui electrod (metal/soluţie) rezidă în asocierea electrodului de cercetat cu un electrod de referinţă şi măsurarea t.e.m. a elementului astfel format, din care rezultă, prin calcul, potenţialul electrodului cercetat.

Măsurarea t.e.m. a unui element galvanic presupune ca în timpul măsurării acesta să nu debiteze curent. Dacă am efectua această măsurare cu ajutorul unui voltmetru obişnuit, nu am obţine decît diferenţa de potenţial între bornele elementului, din cauza căderilor de tensiune ce s-ar produce pe circuitul de măsură. In cea mai mare parte, instrumentele de măsură, pentru a funcţiona trebuie să fie străbătute de curent, ceea ce ar face ca elementul galvanic (care debitează acest curent) să fie scos din condiţia de echilibru sau din starea de staţionaritate pentru care a fost definită t.e.m. a elementului.

Considerînd o pilă cu t.e.m. E şi cu rezistenţa internă R_p, la bornele căreia s-ar cupla un voltmetru cu rezistenţa R_v (conform fig. V.4), curentul din circuit fiind I, potrivit legii lui Kirchhoff:

$$E = I (R_v + R_p) \qquad (V.50)$$

Căderea de tensiune la bornele voltmetrului va fi:

$$E_1 = I R_V$$

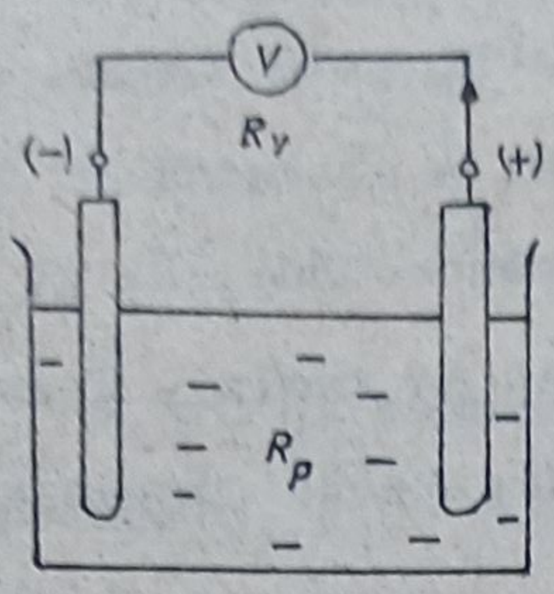


Fig. V.4: Măsurarea t.e.m. cu voltmetrul.

Dacă se face raportul E_1/E se obţine:

$$\frac{E_1}{E} = \frac{I R_V}{I(R_V + R_p)} \text{ , din care rezultă: } E_1 = E \frac{R_V}{R_V + R_p} \quad (V.51)$$

In cazul în care $R_V \gg R_p$ termenul R_p de la numitorul relaţiei (V.51) poate fi neglijat şi, prin aproximare, $E \approx E_1$. Astfel, măsurarea directă a t.e.m. a elementului devine posibilă dacă se foloseşte un voltmetru cu rezistenţă internă foarte mare în comparaţie cu rezistenţa internă a elementului.

Această condiţie nu o îndeplinesc decît voltmetrele electronice, a căror rezistenţă internă poate fi de ordinul $10^{11} - 10^{13}\ \Omega$. Precizia acestor instrumente este limitată la nivelul $10^{-2} - 10^{-3}$ V.

Pentru măsurarea t.e.m. la bornele unui element, se poate folosi o metodă prin care, curentul debitat de pilă să fie nul pe durata măsurării, astfel încît ceea ce se măsoară să reprezinte chiar t.e.m. a elementului. Această metodă, numită a "opoziţiei", sau a "compensaţiei", se bazează pe următorul principiu: elementului galvanic căruia urmează să i se determine t.e.m. i se opune o cădere de potenţial egală cu t.e.m., astfel încît intensitatea curentului debitat de element să fie egală cu zero.

Căderea de potenţial este apoi comparată cu cea corespunză-

toare unui element etalon, cu t.e.m. bine cunoscută. In fig. (V.5) este prezentată schema de principiu a metodei compensaţiei pentru măsurarea t.e.m., în care E_W este t.e.m. a elementului etalon Weston, E_X este t.e.m. a elementului cercetat, G este un instrument de zero (galvanometru), R_1 şi R_2 sînt rezistenţe cunoscute, R_c este un reostat cu reglaj, E reprezintă sursa de curent continuu care alimentează compensatorul (de exemplu un acumulator).

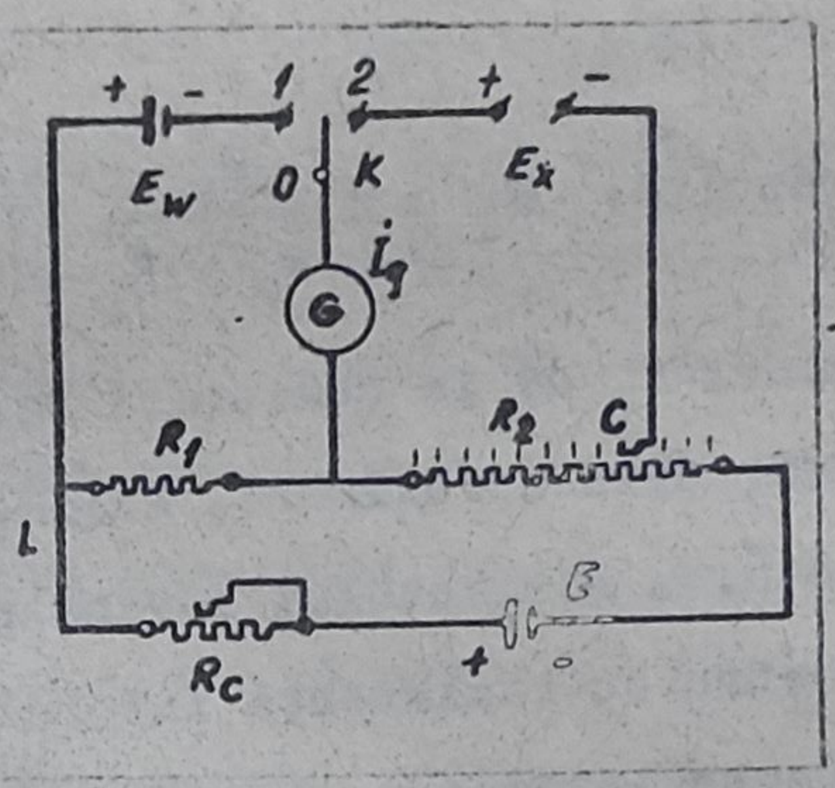


Fig. V.5: Schema de principiu a măsurării t.e.m. prin metoda "compensaţiei".

Rezistenţa R_1 este cunoscută global iar rezistenţa R_2 este cunoscută şi pe diviziuni. Cu ajutorul comutatorului K se stabileşte contactul O-1 introducînd în circuit elementul etalon cu t.e.m. E_W, apoi se reglează reostatul R_c pînă ce galvanometrul indică curent nul. In acest caz căderea de tensiune IR_1 este egală şi opusă ca semn cu t.e.m. E_W, deci $E_W = - IR_1$. Se schimbă apoi poziţia comutatorului K stabilind contactul O-2 şi astfel introducem în circuit elementul galvanic de cercetat. Apoi se deplasează cursorul C pe rezistenţa R_2 pînă ce curentul prin galvanometru devine din nou egal cu zero. Căderea de tensiune IR_2 este, în acest caz, egală şi opusă cu t.e.m. E_x a elementului studiat, deci $E_x = - IR_2$.

Din raportul $\frac{E_x}{E_w} = \frac{IR_2}{IR_1}$ rezultă:

$$E_x = \frac{R_2}{R_1} E_w \qquad (V.52)$$

Pentru ca măsurarea t.e.m.^{a} elementului necunoscut să fie posibilă, două din elementele folosite (E_w şi E_x) trebuie montate în opoziţie cu al treilea element (E), astfel încît, în ambele momente ale măsurării, polii elementelor să fie legaţi "+" cu "+" şi "-" cu "-". Tensiunea E a acumulatorului trebuie să fie mai mare decît E_x şi respectiv E_w, nerespectarea acestei condiţii ar face imposibilă compensarea, deci găsirea unei situaţii în care $I_g = 0$. Incercările necesare pentru a stabili compensarea se fac prin scurte contacte ale comutatorului K cu pila etalon, respectiv cu pila necunoscută, astfel ca acestea să debiteze doar mici cantităţi de energie. Menţinerea contactului K închis şi reglarea rezistenţelor pentru găsirea poziţiei pentru curent nul (I_g=0) ar face ca elementele să debiteze energie în circuit, deci să fie scoase din starea lor de echilibru, ceea ce ar modifica valoarea t.e.m. şi ar introduce de erori de măsură.

V.11.- Electrozi de referinţă. Electrodul de hidrogen

Electrodul de hidrogen constă dintr-o lamelă de platină platinată, saturată cu H_2 şi imersată într-o soluţie care conţine ioni de hidrogen. Platinarea lamelei de platină se realizează pe cale electrolitică; platinarea măreşte de cîteva sute de ori suprafaţa de contact a lamelei cu soluţia. Electrodul de platină acţionează cu o sursă de electroni pentru ionii de hidrogen care se reduc pe lamelă şi sînt apoi adsor-

biţi pe suprafaţa microcristalelor de platină. Dar, electrodul serveşte drept sediu şi pentru reacţia inversă,prin care H_2 adsorbit se ionizează şi astfel, între electrod şi soluţie se stabileşte un echilibru şi, evident, un potenţial constant şi reproductibil. Platinarea lamelei se face prin electroliză, într-o soluţie de acid hexacloroplatinic (H_2PtCl_6), după ce în prealabil lamela a fost preparată în mod special. Astfel, electrodul de platină, sub formă de fir sau lamelă, se încălzeşte pentru un timp scurt în flacără pînă ce metalul devine galben (flacăra trebuie să fie oxidantă), apoi se introduce pentru cîteva secunde într-un amestec de HCl şi HNO_3, după care se clăteşte cu apă distilată. Platinarea se efectuează într-o instalaţie clasică de electroliză în care electrodul care urmează să fie platinat se constituie pol negativ (catod), anodul trebuie să fie confecţionat tot din platină, iar electrolitul este o soluţie molară de acid clorhidric conţinînd 2% acid hexaclorplatinic şi 0,02% acetat de plumb. Folosirea acestei soluţii de platinare va permite obţinerea unui depozit fin şi omogen de microcristale de platină, de culoare neagră intensă (negru de platină). Electroliza se conduce cu o densitate de curent catodică de circa 0,1 A cm^{-2}. Dacă şi anodul este de aceleaşi dimensiuni şi formă geometrică, inversînd polaritatea curentului de electroliză din minut în minut se realizează platinarea ambilor electrozi; concomitent, cînd fiecare electrod este anod se realizează şi degazarea acestora, adică îndepărtarea gazelor (H_2, O_2, etc.) reţinute ca incluziuni în depozitul microcristalin de platină. După platinare electrodul este spălat cu multă apă distilată iar dacă nu trebuie să fie folosit imediat se va păstra în apă disti-

lată, într-un flacon de sticlă bine închis. Praful din atmosferă, precum şi unele gaze organice contaminante pot otrăvi electrodul în mod ireversibil, motiv pentru care se recomandă ca acesta să fie păstrat în afara contactului cu atmosfera şi cu substanţele organice (de exemplu, nu trebuie atins cu degetele).

Un electrod bine platinat şi folosit corect, poate fi utilizat ca atare timp de cîteva luni. Electrodul de platină platinată, pentru a dobîndi un potenţial reversibil de echilibru, este cufundat (total sau parţial) într-o soluţie de acid clorhidric (lipsită de arsen) apoi se barbotează în jurul lui hidrogen gazos pur (lipsit de O_2 sau CO).

Dacă suprafaţa electrodului este proaspăt platinată, electrodul ajunge repede (circa 5 minute) la potenţialul de echilibru; dacă însă electrodul a mai fost utilizat, realizarea potenţialului de echilibru se face într-un timp mai îndelungat (uneori sînt necesare 50-60 minute). Electrozii folosiţi în soluţii care conţin substanţe ca As, CN^-, etc. sînt "otrăviţi" şi pierd capacitatea de a deveni electrozi reversibili; aceşti electrozi trebuie "preparaţi" din nou, prin dizolvarea negrului de platină într-un amestec de acid clorhidric şi acid azotic fierbinte, urmată de replatinare în condiţiile descrise mai înainte. Dizolvarea negrului de platină trebuie făcută cu grijă deoarece imersia îndelungată în amestecul de acizi poate dizolva chiar electrodul de platină.

Pentru electrodul de hidrogen se pot folosi şi alte metale, cum ar fi paladiul acoperit cu paladiu electrolitic, aurul platinat, iridiul negru, rhodiul negru şi chiar nichelul acoperit cu nichel fin divizat.

Electrodul de hidrogen are diferite forme constructive, toate bazate pe acelaşi principiu. In fig. V.6, sînt prezentate cîteva dintre cele mai utilizate variante de electrod de hidrogen

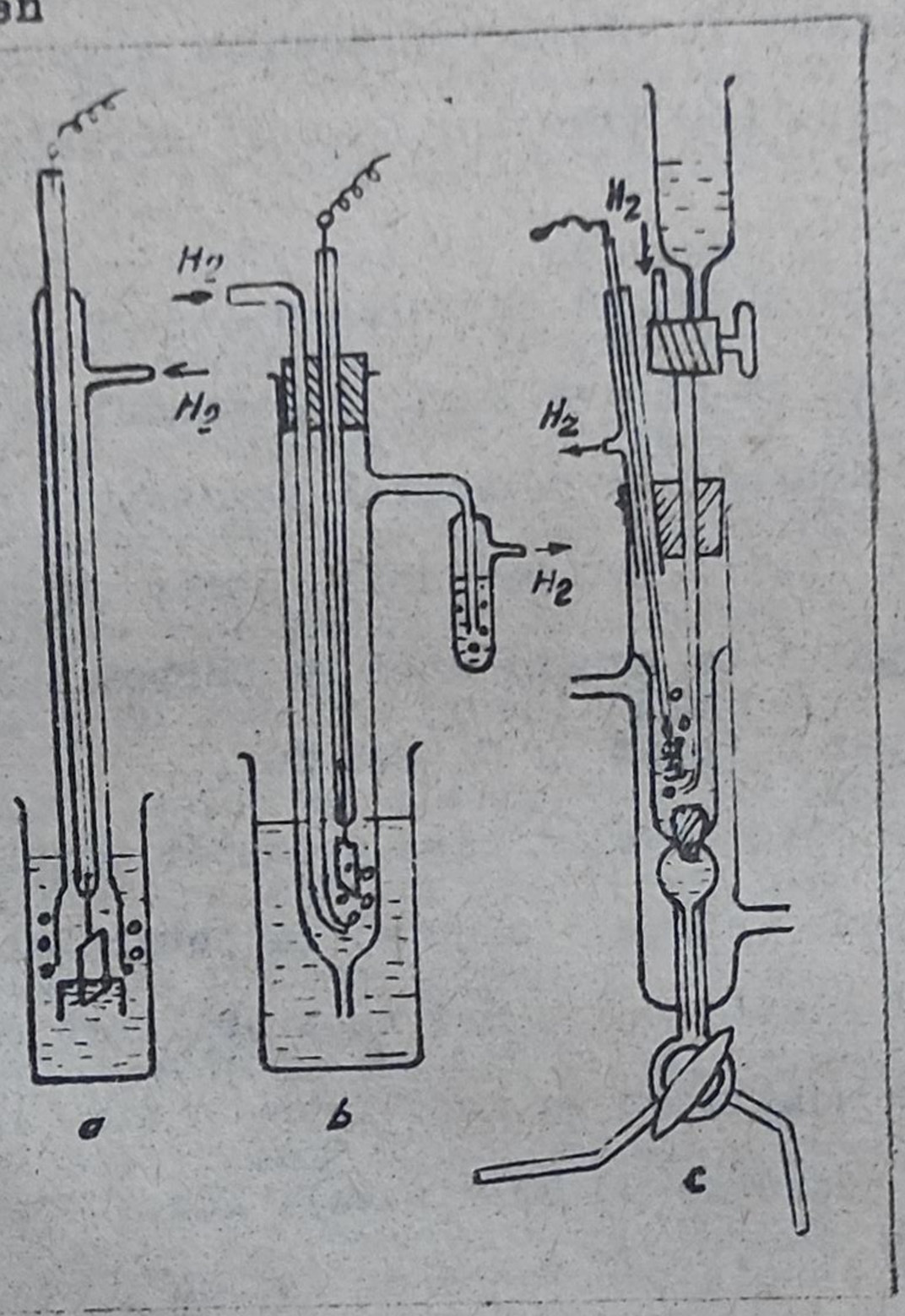


Fig. V.6: Electrozi de hidrogen.

Electrodul de hidrogen este cufundat parţial (a) sau total (b,c) în soluţia acidă. Hidrogenul gazos este adus printr-un tub lateral şi făcut să barboteze în jurul electrodului de platină-platinată astfel ca aceasta să se satureze cu hidrogen. Intre electrodul de platină şi soluţia acidă se stabileşte echilibrul:

$$H_{2(\text{gaz în soluţie})} \rightleftharpoons 2H_{\text{adsorbit pe electrod}} \rightleftharpoons 2H^{+}_{\text{în soluţie}} + 2\,e^{-} \qquad (V.53)$$

iar electrodul realizează un potenţial constant şi reproductibil. La echilibru reacţia decurge cu viteze egale în am-

bele sensuri, cantităţile de substanţă schimbate fiind foarte mici; dar, dacă facem ca electrodul să debiteze electroni, va avea loc o reacţie de oxidare, hidrogenul molecular adsorbit pe electrod trecînd în soluţie sub formă de ioni solvataţi. Dimpotrivă, dacă furnizăm electroni electrodului, va avea loc reacţia inversă, ionii de hidrogen din soluţie se reduc şi se degajă H_2, electrodul devenind catod. In ambele situaţii potenţialul electrodului se va deplasa către valori mai pozitive, respectiv mai negative în raport cu valoarea de echilibru.

In tabelul V.4 este indicată variaţia potenţialului electrodului de hidrogen în funcţie de cantitatea de hidrogen transferată de pe electrod în soluţie, măsurată în A cm^{-2}, la temperatura de 16°C.

Tabelul V.4:

Variaţia potenţialului electrodului de hidrogen în funcţie de cantitatea de H_2 transferată de pe electrod în soluţie- (16°C) -

Cantitatea de H_2 transferată pe unitatea de suprafaţă de electrod (A cm^{-2})	0	1.10^{-3}	1.10^{-2}	1.10^{-1}	1
Potenţialul, în volţi, în raport cu E.S.H.	0,00	-0,01	-0,03	-0,05	-0,07

Se observă că pentru a menţine potenţialul electrodului de hidrogen la valoarea lui de reversibilitate, nu este permisă nici acceptarea nici cedarea de electroni; cu alte cuvinte elementul galvanic format din electrodul de hidrogen şi electrodul de măsură nu trebuie nici să debiteze curent, nici să primească. In caz contrar potenţialul electrodului se depla-

seazã faţă de valoarea lui de echilibru.

Expresia potenţialului electrodului de hidrogen - se poate deduce aplicînd ecuaţiei de echilibru a reacţiei chimice, ecuaţia V.40, deci:

$2H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2$, apoi:

$$\mathcal{E}_H = \mathcal{E}^o_H + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{H^+}}{a_{H_2}} \qquad (V.54)$$

Presupunînd că activitatea ionilor de hidrogen din soluţie luţie este unitară, ($a_{H^+} = 1$) şi că $a_{H_2} = 1$ atm, atunci $\mathcal{E}_H = \mathcal{E}^o_H$, acestea fiind tocmai condiţiile ce definesc starea standard. Dar, prin convenţie, $\mathcal{E}^o_H = 0$, iar pentru orice altă activitate a ionilor de H^+ :

$$\mathcal{E}_H = \frac{2{,}303\ RT}{2\ F} \log \frac{a^2_{H^+}}{a_{H_2}} \qquad (V.55)$$

care, la 25°C devine:

$$\mathcal{E}_H = 0{,}059 \log a_{H^+} - 0{,}030 \log a_{H_2} \qquad (V.56)$$

La presiunea standard (760 Torr) şi $a_{H_2} = 1$, ecuaţia (V.56) devine:

$$\mathcal{E}_H = 0{,}059 \log a_{H^+} \qquad (V.57)$$

şi dacă folosim notaţia convenţională a lui Söerensen:

$$- \log a_{H^+} = pH$$

rezultă:

$$\mathcal{E}_H = - 0{,}059\ pH \qquad (V.58)$$

Din această ecuaţie se observă că o variaţie de circa 0,017 unităţi modifică potenţialul electrodului cu 1 mV; o variaţie a temperaturii cu 5° cauzează o variaţie a potenţialului cu circa 1 mV. De aici rezultă că atunci cînd electrodul de hidrogen şi relaţia (V.58) sînt folosite pentru măsurarea

pH-ului, temperatura sistemului trebuie menţinută constantă la 25°C.

V.12.- Electrodul de clorură de argint

Acest electrod este format din lanţul electrochimic:

$$Ag, AgCl / HCl_{aq}$$

Electrodul propriu-zis se confecţionează dintr-un fir de platină pe care se depune electrolitic un strat de argint, apoi argintul este oxidat anodic într-o soluţie de clorură alcalină. Cînd electrodul astfel preparat este introdus în soluţia de HCl, o mică parte din stratul de AgCl de pe firul de platină se dizolvă şi se stabileşte echilibrul:

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \qquad (V.59)$$

Dar, are loc şi reacţia:

$$Ag^+ + 1\,e^- \rightleftharpoons Ag^0$$

deci reacţia de echilibru totală este:

$$AgCl + 1\,e^- \rightleftharpoons Ag^0 + Cl^- \qquad (V.60)$$

Potenţialul electrodului $Ag, AgCl / HCl_{aq}$ poate fi exprimat cu ajutorul relaţiei (V.40):

$$\mathcal{E}_{Ag,AgCl/HCl_{aq}} = \mathcal{E}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{AgCl}}{a_{Ag^0} \times a_{Cl^-}} \qquad (V.61)$$

Deoarece a_{Ag^0} şi a_{AgCl} sînt unitare, relaţia (V.61) devine:

$$\mathcal{E}_{Ag,AgCl/HCl_{aq}} = \mathcal{E}^0 - \frac{2{,}303\,RT}{F} \log a_{Cl^-} \qquad (V.62)$$

iar la 25°C :

$$\mathcal{E}_{Ag,AgCl / Hcl_{aq}} = \mathcal{E}^0 - 0{,}0591 \log a_{Cl^-} \qquad (V.63)$$

Potenţialul $\mathcal{E}^0$ al electrodului se determină printr-o

metodă de extrapolare, măsurînd potenţialul $\mathcal{E}$ al electrodului pentru mai multe concentraţii ale acidului clorhidric şi extrapolînd curba obţinută pentru diluţie infinită. Valorile $\mathcal{E}^{o}$ pentru electrodul de clorură de argint, pentru cîteva temperaturi uzuale, sînt indicate în tabelul V.5.

Tabelul V.5:

Valorile $\mathcal{E}^{o}$ ale electrodului de argint-clorură de argint la diferite temperaturi

Temperatura (^{o}C)	$\mathcal{E}^{o}$ (V)
0	0,2363
15	0,2285
25	0,2224
50	0,2044

V.13.- Electrodul de calomel; electrodul cu sulfat mercuros

Electrodul de calomel este cel mai întrebuinţat pentru scopuri practice, fiind robust, sigur în manevrare, uşor de realizat şi avînd un potenţial stabil şi reproductibil. Electrodul de calomel are următorul lanţ electrochimic:

$$Hg, Hg_2Cl_2 / KCl_{aq}$$

Un fir de platină face legătura între circuitul exterior şi mercurul metalic care, la rîndul lui este în contact cu o pastă de calomel (acesta fiind puţin solubil în apă) aflată în contact cu o soluţie de KCl. Substanţele utilizate pentru confecţionarea electrodului de calomel trebuie să fie foarte pure; astfel, mercurul trebuie distilat în atmosferă oxidantă

pentru eliminarea metalelor ca Sn, Zn, Pb, etc., după care este spălat, prin pulverizare, într-o soluţie de acid azotic 3%. Calomelul trebuie să fie lipsit de clorură mercurică şi se menţine astfel în sistem prin prezenţa mercurului. Apa utilizată trebuie să fie bidistilată în condiţii de puritate ridicată. Există numeroase forme constructive pentru electrodul de calomel; astfel, în fig. V.7 sînt reprezentate trei variante dintre cele mai utilizate.

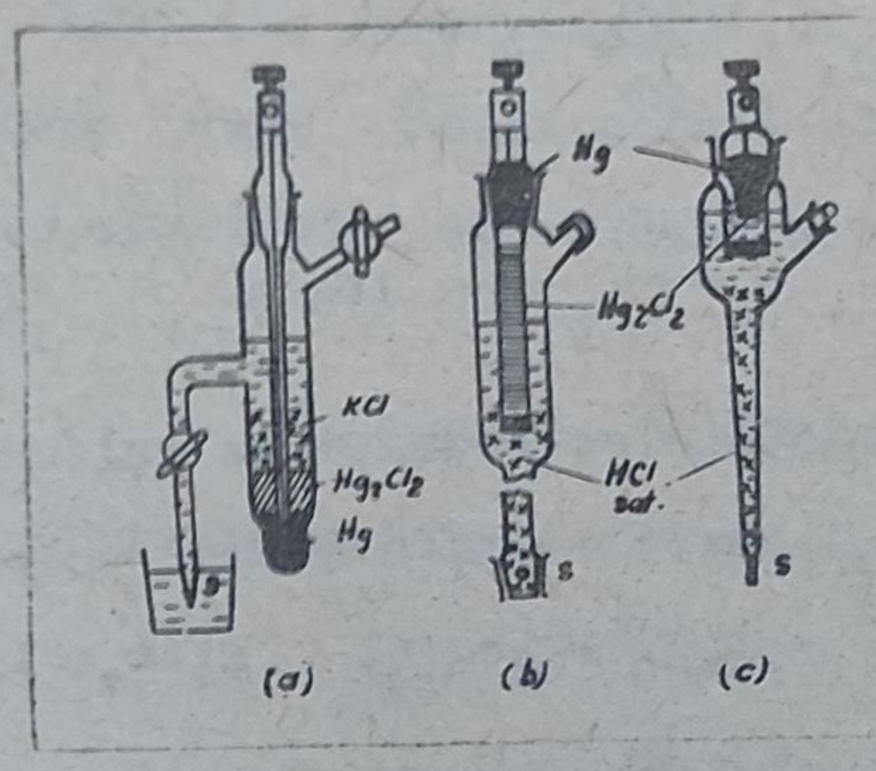


Fig. V.7:
Variante constructive ale electrodului cu calomel.

Forma (a) reprezintă tipul clasic de electrod cu calomel; substanţele componente se află în contact direct iar legătura cu circuitul exterior se realizează cu ajutorul sifonului S. Formele (b) şi (c) au substanţele componente separate între ele prin frite de sticlă iar legătura cu restul lanţului galvanic se realizează la tipul (b) prin pelicula lichidă dintre pereţii dopului şlefuit S, iar la tipul (c) printr-o capilară obturată cu un fir de azbest, astfel încît la ultimile tipuri de electrod rezistenţa electrică este mai mare decît la varianta clasică, dar posibilităţile de difuzie şi impurificările sînt mult micşorate. Clorura mercuroasă este puţin solubilă astfel că se stabileşte echilibrul:

$$Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2Cl^-$$

dar şi mercurul metalic se găseşte în echilibru cu ionii săi, prezenţi în soluţie, deci:

$$Hg_2^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Hg^0$$

Echilibrul poate fi exprimat printr-o reacţie totală:

$$Hg_2Cl_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Hg + 2\,Cl^-$$

Mercurul şi calomelul au activităţi unitare, de unde rezultă pentru potenţialul de electrod expresia:

$$\mathcal{E}_{cal.} = \mathcal{E}^{o}_{cal.} - \frac{RT}{2F} \ln a^2_{Cl^-}$$

sau:

$$\mathcal{E}_{cal.} = \mathcal{E}^{o}_{cal.} - \frac{2{,}303\,RT}{F} \log a_{Cl^-} \qquad (V.64)$$

Potenţialul standard al electrodului de calomel, la 25°, este egal cu 0,2677 V, deci ecuaţia (V.64) devine:

$$\mathcal{E}_{cal.} = 0{,}2677 - 0{,}0591 \log a_{Cl^-} \qquad (V.64,a)$$

Potenţialul electrodului de calomel depinde de concentraţia soluţiei de KCl şi de temperatură; în practică se folosesc electrozi cu concentraţia soluţiei de KCl egală cu 0,1 m, 1 m şi saturată. Influenţa concentraţiei asupra potenţialului este dată în tabelul V.6 (după D.J.G.Ives şi G.J.Janz, Reference Electrodes, 1961), pentru sistemul:

$$Hg\,,\ Hg_2Cl_2 \,/\, KCl_{aq} \;\vdots\; \text{punte de sare} \;\vdots\; \frac{\text{soluţia cercetată}}{\text{electrod cercetat}}$$

Tabelul V.6:

Influenţa concentraţiei soluţiei de KCl asupra potenţialului electrodului de calomel

Concentraţia soluţiei de KCl ($mol\ l^{-1}$)	Potenţialul, $\mathcal{E}_{cal}$, în volţi	
	$\mathcal{E}'$	$\mathcal{E}''$
0,1 m	0,3337 ± 0,0002	-

0,1m / punte de sare /	soluţie tampon	-	0,3356±0,0001
1 m		0,2801±0,0002	-
1 m / punte de sare		-	0,2830±0,0010
Sol.saturată / sol.tampon		0,2412±0,0002	0,2445±0,0010
Sol.saturată / sol.acidă			0,2450±0,0010

Variaţia potenţialului de electrod de calomel cu temperatura (după aceeaşi autori citaţi) este, cu aproximaţie, pentru electrodul cu soluţie saturată de KCl, dată de relaţia:

$$\mathcal{E}'' = 0,2445 - 0,0025\,(t - 25^0)\ \ V \qquad (V.65)$$

iar pentru temperaturi mai mari, de o relaţie mai precisă:

$$\mathcal{E}' = 0,2412 - 6,61.10^{-4}(t-25^0) - 1,75.10^{-6}(t-25^0)^2 - 9,0.10^{10}(t-25^0)^3 \qquad (V.66)$$

Pentru electrodul de calomel cu soluţie KCl 0,1 m este indicată relaţia:

$$\mathcal{E}' = 0,3337 - 8,75.10^{-5}(t-25^0) - 3.10^{-6}(t-25^0)^2 \qquad (V.67)$$

Se observă că electrodul cu soluţie KCl 0,1 m are coeficientul de temperatură mai scăzut; cu toate acestea, în practică se preferă folosirea electrodului cu soluţie saturată de KCl. Variaţia concentraţiei soluţiei de KCl ar determina o modificare a potenţialului electrodului, dar cum în timpul lucrului sifonul electrodului este pus în contact cu diferite soluţii, este posibilă difuzia către sau dinspre electrod, astfel că soluţia de KCl îşi poate modifica concentraţia. De aceea, în practică se foloseşte mai mult electrodul de calomel cu soluţie saturată, a cărei concentraţie

poate fi uşor controlată, observînd dacă în soluţie există cristali de KCl.

Electrodul cu sulfat mercuros

In unele cazuri este necesar ca electrodul de referinţă să nu conţină ionul Cl^-; în asemenea cazuri se poate utiliza electrodul format din lanţul electrochimic:

$$Hg, HgSO_4 / K_2SO_4{}_{aq}$$

Construcţia acestui electrod este asemănătoare cu cea a electrodului de calomel; mercurul metalic este pus în contact cu o pastă apoasă de sulfat mercuros iar aceasta cu o soluţie apoasă de K_2SO_4. Potenţialul electrodului este dat de relaţia:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{2{,}303\ RT}{2\ F} \log a_{SO_4^{2-}} \qquad (V.68)$$

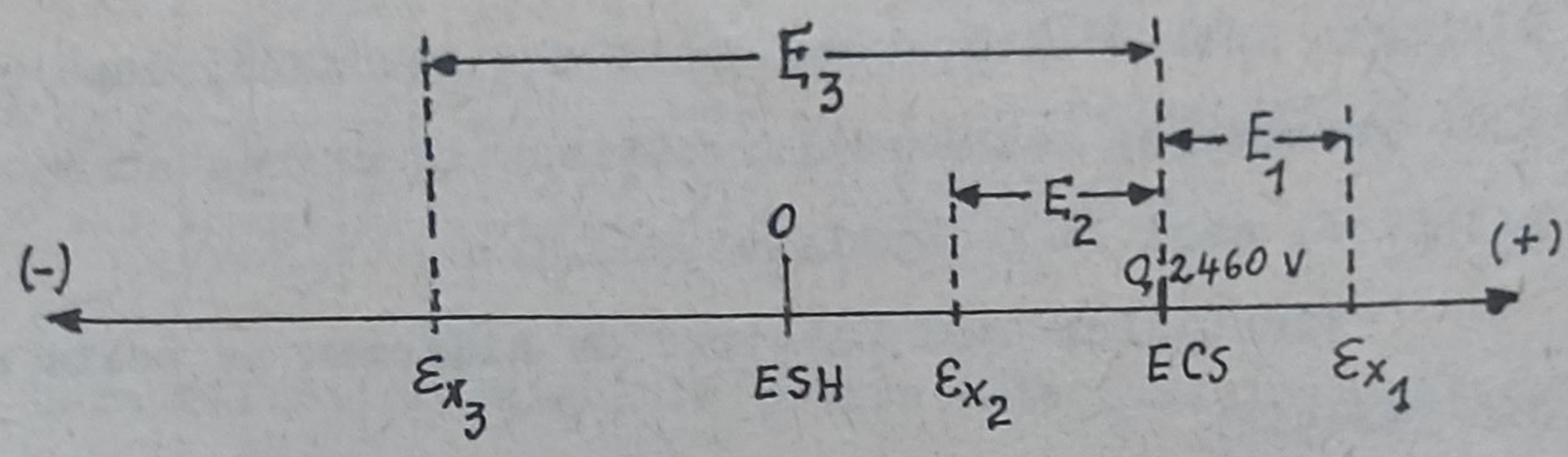
în care $\mathcal{E}^\circ$, la 25°C, are valoarea + 0,6150 V.

V.14.- Raportarea la potenţialul E.S.H. a potenţialelor măsurate în funcţie de alţi electrozi de referinţă

După cum s-a precizat în subcapitolul V.11, electrodul standard de hidrogen, E.S.H., constituie un electrod de referinţă, avînd prin convenţie, potenţialul standard egal cu zero la orice temperatură.

Ca orice electrod standard, electrodul de hidrogen nu se realizează şi experimental, măsurarea potenţialelor de electrod efectuîndu-se faţă de potenţialele altor electrozi de referinţă, după care rezultatele măsurării se raportează la potenţialul E.S.H, Presupunînd că pentru determinări ex-

perimentale s-ar folosi un electrod de calomel saturat (E.C.S) ca electrod de referinţă secundar, valorile potenţialului electrodului cercetat, $\mathcal{E}_x$ se vor raporta faţă de potenţialul zero al E.S.H. în felul următor: se admite o scală a potenţialelor avînd valoarea zero situată la mijloc şi avînd potenţialele pozitive spre dreapta, iar potenţialele negative spre stînga, ca în schema următoare:



Potenţialul electrodului de calomel saturat este pozitiv faţă de E.S.H. şi are o valoare proprie egală cu + 0,2460 V. Sînt posibile trei cazuri:

1°.- potenţialul $\mathcal{E}_{x_1}$ este mai pozitiv decît $\mathcal{E}_{ECS}$; valoarea măsurată a t.e.m. a elementului format din electrodul de cercetat şi ECS (şi calculată cu relaţia $E = \mathcal{E}^{(+)} - \mathcal{E}^{(-)}$) conduce la:

$E_1 = \mathcal{E}_{x_1} - \mathcal{E}_{ECS} = \mathcal{E}_{x_1} - 0,2460$, de unde $\mathcal{E}_{x_1} = 0,2460 + E_1$;

2°.- potenţialul $\mathcal{E}_{x_2}$ este mai negativ decît $\mathcal{E}_{ECS}$ dar mai pozitiv E.S.H.; deci $E_2 = 0,2460 - \mathcal{E}_{x_2}$, de unde $\mathcal{E}_{x_2} = 0,2460 - E_2$;

3°.- potenţialul $\mathcal{E}_{x_3}$ este situat în domeniul valorilor negative atît în raport cu E.S.H., cît şi în raport cu ECS, deci $\mathcal{E}_{x_3} < 0$.

Deci, $E_3 = 0,2460 - \mathcal{E}_{x_3}$, de unde $\mathcal{E}_{x_3} = 0,2460 - E_3$;

dar cum $|E_3| > 0,2460$ V, rezultă că ε_{x_3} va avea semn negativ.

V.15.- Determinarea experimentală a potenţialelor de electrod raportate la potenţialul E.S.H.

Avînd în vedere că în practică nu se realizează electrozi în stare standard, determinarea experimentală a potenţialelor de electrod este posibilă folosind un electrod de hidrogen într-o altă stare decît cea standard, după care se face raportarea rezultatului obţinut la starea standard ipotetică, deci la potenţialul E.S.H.

Potenţialul unui electrod de hidrogen se poate calcula din relaţia:

$$\varepsilon_H = \varepsilon_H^o + 0,05918 \log a_{H^+} \quad \text{(la } 25^oC\text{)}; \text{ dar cum}$$

prin convenţie $\varepsilon_H^o = 0$, rezultă că $\varepsilon_H = 0,05918 \log m_{H^+} \times \gamma_{H^+}$.

Pentru concentraţii foarte mici ale soluţiei acide, $m_{H^+} \longrightarrow 0$ şi corespunzător $\gamma_{H^+} \longrightarrow 1$ astfel încît $a_{H^+} \approx m_{H^+}$.

In practică se folosesc valorile medii ale acestor mărimi, încît:

$$\varepsilon_H = 0,05918 \log m_{\pm} \qquad \text{(V.69)}$$

Conform fig.(V.8), această funcţie poate fi reprezentată printr-o dreaptă care trece prin origine.

Experimental, această dreaptă nu poate fi determinată decît pentru concentraţii foarte mici ale soluţiei acide care intră în alcătuirea electrodului de hidrogen; la con-

centraţii mai mari punctele experimentale se abat de la liniaritate aşa cum indică linia plină, dreapta putînd fi prelungită pînă la m=1, concentraţie care ar corespunde stării standard (linia punctată).

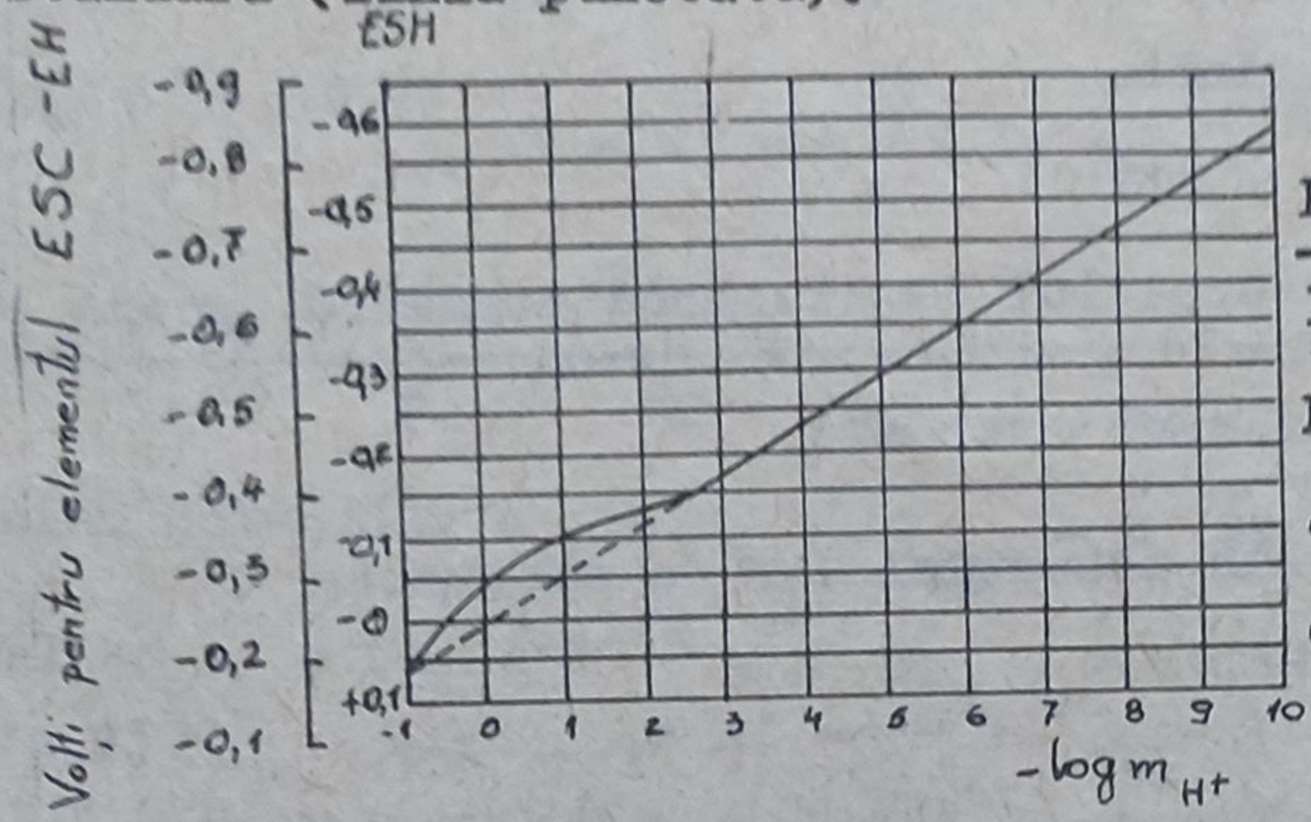


Fig. V.8: Potenţialele de electrod ale ESC în funcţie de concentraţia ionilor de H^+.

Pe baza valorilor calculate pentru potenţialul electrodului de hidrogen se poate alcătui scara valorilor potenţialelor electrodului de hidrogen, în volţi, indicate în ordonată.

Se realizează un electrod de hidrogen avînd o soluţie interioară cunoscută dar de concentraţie destul de mică, astfel aleasă încît potenţialul electrodului să se situieze în domeniul liniar de variaţie în raport cu concentraţia. Se măsoară apoi t.e.m. a elementului format din acest electrod de hidrogen şi E.C.S. şi se obţine: $E = \mathcal{E}_{cal} - \mathcal{E}_H$, în care E este rezultatul măsurării iar $\mathcal{E}_H$ se poate calcula cu ajutorul relaţiei (V.69). Se repetă apoi determinarea folosind altă soluţie acidă în interiorul electrodului de hidrogen, deasemenea de concentraţie mică, dar bine cunoscută şi astfel aleasă încît noul potenţial $\mathcal{E}_H$ să se situieze tot în domeniul liniar. Avînd acum două valori pentru E se poate stabili modulul scalei tensiunilor electromotoare a elementului electrod de hidrogen-electrod de calomel saturat. Se constată că în cazul în care am fi folosit

ca electrod de comparaţie, un electrod standard de hidrogen cu soluţie internă cu m = 1 şi avînd $\mathcal{E}_{ESH} = 0$ (ceea ce practic nu este realizabil) am fi obţinut pentru potenţialul electrodului de calomel saturat valoarea $\mathcal{E}_{ECS} = 0{,}2460$ V

Procedeul descris se poate aplica pentru oricare alt electrod de referinţă.

V.16.- Potenţialul de electrod standard; seria potenţialelor standard

Din expresia potenţialului de electrod:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{o} + \frac{RT}{zF} \ln a_{ion} \qquad (V.47)$$

rezultă că, pentru o soluţie cu activitatea ionului determinant de potenţial egală cu unitatea, $\mathcal{E} = \mathcal{E}^{o}$, în care $\mathcal{E}^{o}$ reprezintă potenţialul de electrod standard. Dar, starea standard a unei soluţii se consideră starea în care deşi soluţia are o molaritate egală cu unitatea ea posedă totuşi proprietăţile unei soluţii infinit diluată, pentru care $\gamma = 1$.

Această stare ipotetică nu poate fi realizată experimental; de aceea potenţialul standard nu poate fi determinat folosind pentru realizarea electrodului, o soluţie ionică standard. Determinarea se realizează prin măsurarea potenţialului de electrod în soluţii cu concentraţii cunoscute şi convenabil alese şi apoi extrapolarea valorilor potenţialului către o valoare a concentraţiei soluţiei similară cu starea standard. De exemplu, pentru determinarea potenţialului standard al unor electrozi cum ar fi electrodul de argint-clorură de argint sau electrodul de calomel, s-a folosit un element galvanic de tipul:

$$Pt,\ H_2\ (1\ atm)\ /\ HCl_{aq}(m)\ /\ AgCl,\ Ag \qquad (V.70)$$

T.e.m. a acestui element galvanic este:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2}}{a^2_{HCl}} \qquad (V.71)$$

Dar $a_{H_2} = 1$, deci:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{HCl},$$

sau:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

Folosind notaţiile $a_{H^+} = a_+$ şi $a_{Cl^-} = a_-$ şi ţinînd seama de faptul că $a_{\pm} = (a_+ . a_-)^{1/2} = m . \gamma_{\pm}$, rezultă:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_+ . a_-) = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a^2_{\pm}$$

sau:

$$E = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln (m . \gamma_{\pm}) \qquad (V.72)$$

Aceaszăă relaţie poate fi împărţită în doi membri de forma:

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \qquad (V.73)$$

sau, trecînd la logaritmi zecimali şi notînd $\frac{2,303RT}{F} = K$,

se obţine: $E + 2K\log m = E^0 - 2K\log \gamma_{\pm}$ (V.74)

Tinînd seama de legea limită Debye-Hückel:

$$-\log \gamma_{\pm} = A' m^{1/2}$$

şi substituind această expresie în relaţia (V.74) rezultă:

$$E + 2K\log m = E^0 + 2KA' m^{1/2} \qquad (V.75)$$

sau: $E^{0\prime} = E^0 + 2KA' m^{1/2}$

şi cum $A' \approx 0,5$, rezultă:

$$E^{0\prime} = E^0 + Km^{1/2} \qquad (V.76)$$

Din relaţia (V.76) se observă oă primul membru tinde la

E^o atunci cînd m tinde la zero.

Dar, funcţia $-\log \gamma = f(m)$ poate avea şi alte expresii după cum se iau în consideraţie diferiţii termeni care intervin în teoria Debye-Hückel. Există mai multe variante ale acestei metode de extrapolare, în care funcţia $-\log \gamma_{\pm} = f(m)$ este mai mult sau mai puţin complicată. O astfel de prelucrare, pentru elementul galvanic format din E.H. + E.C. (Guggenheim şi Prue; Trans.Faraday Soc.50, 231(1954)) este redată în fig. (V.9).

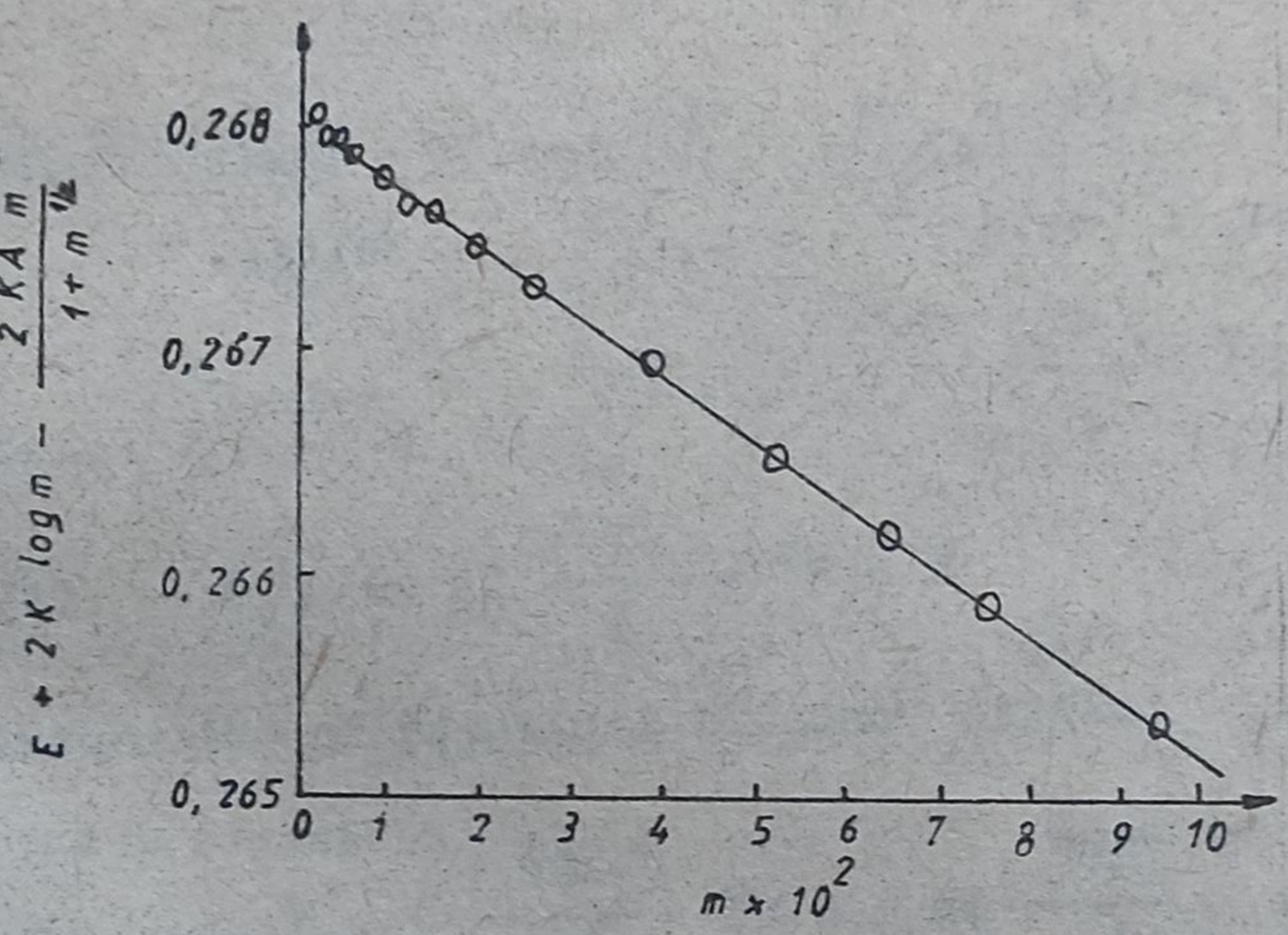


Fig. V.9: Variaţia t.e.m. în funcţie de molaritatea soluţiei pentru elementul EH + EC.

Se admite relaţia $\log \gamma_{\pm} = -A' z_+ z_- (I^{1/2}/1+I^{1/2}) + Bm$ care prin substituţie în relaţia V.73., pentru un electrolit 1:1, conduce la:

$$E + 2K \log m = E^o + \frac{2KA' m^{1/2}}{1 + m^{1/2}} - 2KBm \quad , \text{ sau:}$$

$$E^{o'} - \frac{2KA' m^{1/2}}{1 + m^{1/2}} = E^o - 2KBm \qquad (V.77)$$

deci s-a obţinut o funcţie liniară de m.

Seria potenţialelor standard

Dacă se aranjează valorile potenţialelor standard

într-un tabel, sau pe un grafic, care ar permite compararea acestora cu potenţialul standard al electrodului de hidrogen (considerat, prin convenţie, egal cu zero) se obţine aşa-zisa "serie a potenţialelor standard", pe baza căreia se pot formula unele concluzii cu privire la evoluţia reacţiilor electrochimice sau a comportării diferitelor elemente, unele în raport cu altele. In tabelul V.7 sînt indicate valorile potenţialelor standard pentru cîţiva cationi şi anioni, la 25°C.

Potrivit convenţiei pentru semnul potenţialului de electrod, seria potenţialelor standard se împarte în două, în raport cu $\mathcal{E}^{o}_{ESH} = 0$; potenţiale de electrod cu semn negativ şi potenţiale de electrod cu semn pozitiv. Primele caracterizează elementele cu tendinţă mare de a emite ioni în soluţie, cu mare activitate chimică în soluţii apoase cu un conţinut mare de ioni de H^+ (soluţii acide). Aceste metale, electronegative, sînt cu atît mai active cu cît potenţialul lor de electrod este mai negativ.

A doua parte a seriei conţine elementele care posedă potenţiale de electrod standard pozitive în raport cu $\mathcal{E}^{o}_{ESH}$, deci cuprinde metalele rezistente la acţiunea acizilor, avînd o tendinţă mai redusă de a emite ioni în soluţie.

Pe baza acestei observaţii se poate stabili regula potrivit căreia metalele cu o tendinţă mai mare de a emite ioni, deci metalele mai electronegative vor înlocui în soluţie ionii metalelor mai electropozitive. Astfel, sodiul sau potasiul, care au potenţiale foarte negative, au tendinţa de a reacţiona violent cu apa şi de a înlocui ionii de hidrogen din soluţie, formînd soluţii de hidroxid. Aceeaşi tendinţă o au şi celelalte metale electronegative dar tot mai puţin pronunţată pe măsură

Tabelul V.7:

Potenţiale standard, la 25°C, pentru cîţiva cationi şi anioni.

Electrodul	Reacţia de electrod	°,(V)
Li^+/Li	$Li^+ + e = Li$	- 3,045
K^+/K	$K^+ + e = K$	- 2,925
Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+} + 2e = Ba$	- 2,906
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2e = Ca$	- 2,866
Na^+/Na	$Na^+ + e = Na$	- 2,714
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e = Al$	- 1,662
Mn^{2+}/Mn	$Mn^{2+} + 2e = Mn$	- 1,180
Se^{2-}/Se	$Se + 2e = Se^{2-}$	- 0,770
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	- 0,763
S^{2-}/S	$S + 2e = S^{2-}$	- 0,510
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	- 0,440
$Cr^{3+}, Cr^{2+}/Pt$	$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	- 0,408
Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	- 0,250
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	- 0,126
$Ti^{4+}, Ti^{3+}/Pt$	$Ti^{4+} + e = Ti^{3+}$	- 0,040
H^+/H_2 , Pt	$H^+ + e = 1/2\ H_2$	± 0,000
$Sn^{4+}, Sn^{2+}/Pt$	$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	+ 0,150
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+ 0,337
OH^-/O_2 , Pt	$1/2O_2 + H_2O + 2e = 2OH^-$	+ 0,401
I^-/I_2 , Pt	$I_2 + 2e = 2I^-$	+ 0,535
$Fe^{3+}, Fe^{2+}/Pt$	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	+ 0,771
Hg_2^{2+}/Hg	$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$	+ 0,788
Br^-/Br_2, Pt	$Br_2 + 2e = 2Br^-$	+ 1,065
Cl^-/Cl_2, Pt	$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	+ 1,359
Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3e = Au$	+ 1,498
F^-/F_2, Pt	$F_2 + 2e = 2F^-$	+ 2,870

ce potenţialele lor se apropie de cel al ESH. Aceste metale au însă o pronunţată tendinţă de a reacţiona în mediu acid, deci de a se dizolva în medii acide , cu degajare de H_2, această tendinţă fiind mai slabă la metalele electropozitive şi aproape nulă la metale ca aurul şi platina.

Tendinţa de înlocuire, în soluţie, a ionilor mai electropozitivi, îşi găseşte unele aplicaţii practice, de exemplu, în cazul acoperirilor galvanice prin contact. Una din aceste operaţii, care reuşeşte foarte bine, este cuprarea fierului; dacă se introduce un electrod de fier, cu suprafaţa bine decapată, într-o soluţie de sulfat de cupru slab acidulată cu acid sulfuric, fierul se va acoperi repede cu un strat aderent de cupru, avînd un aspect deosebit de plăcut. Reacţia care are loc în acest caz este:

$$Fe^{o} + Cu^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + Cu^{o}$$

Acest procedeu este utilizat în practică pentru cuprarea fierului, stratul de cupru fiind mai rezistent decît fierul la acţiunea agenţilor corozivi. Stratul de cupru realizat prin acest procedeu este foarte subţire dar suficient pentru acoperiri de protecţie.

Soluţia poate fi utilizată pentru un număr destul de mare de operaţii. Presupunînd că soluţia de sulfat de cupru este concentrată-astfel încît activitatea ei să fie egală cu unitatea-şi că mai conţine, ca impuritate, 10^{-7} mol Fe^{2+}/litru, iar fierul conţine pe suprafaţa lui mici cantităţi de cupru, atunci potenţialul electrodului de fier va fi:

$$\varepsilon_{Fe} = \varepsilon^{o}_{Fe} + (2{,}303 \frac{R\,T}{2\,F}) \log a_{Fe^{2+}}$$

Dacă $\varepsilon^{o}_{Fe} = -0{,}4402$ V iar activitatea ionilor Fe^{2+}

din soluţie este egală cu 1.10^{-7} mol Fe^{2+}/litru, potenţialul electrodului de fier va fi:

$$\varepsilon_{Fe} = - 0,6471 \text{ V}$$

Potenţialul incluziunilor de cupru din fier va fi la început, egal cu + 0,3370 V. Fierul, fiind mai electronegativ decît cuprul, reacţia de substituţie a ionilor de Cu^{2+} de către fier va decurge în sensul:

$$Fe^{0} \longrightarrow Fe^{2+} + 2\,e^{-}$$

$$Cu^{2+} + 2\,e^{-} \longrightarrow Cu^{0}$$

sau: $$Fe + Cu^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + Cu^{0}$$

Echilibrul în sistem s-ar realiza dacă $\varepsilon_{Fe} = \varepsilon_{Cu}$ şi $a_{Fe^{2+}} + a_{Cu^{2+}} = (1 + 10^{-7})$ mol ioni/litru.

Prima condiţie poate fi exprimată prin:

$$\varepsilon^{o}_{Fe} + 0,03 \log a_{Fe^{2+}} = \varepsilon^{o}_{Cu} + 0,03 \log a_{Cu^{2+}} ,$$

de unde: $$\log \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}} = \frac{\varepsilon^{o}_{Fe} - \varepsilon^{o}_{Cu}}{0,03} , \text{ sau:}$$

$$\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}} = 10^{-26} \qquad \left(\text{mai exact } \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}} = 1,24.10^{-26}\right).$$

Din acest rezultat şi din condiţia a doua de echilibru, neglijînd termenul 1.10^{-7}, se obţine:

$a_{Cu^{2+}} = 1,24.10^{-26}$ mol Cu^{2+}/litru ; $a_{Fe^{2+}} = 1,24$ mol Fe^{2+}/litru rezultat care arată că înlocuirea ionilor Cu^{2+} din soluţie de către fier este practic totală.

Dacă se asociază doi electrozi şi se formează o pilă, polul negativ al pilei va fi constituit din metalul cel mai

electronegativ, iar polul pozitiv din metalul cel mai electropozitiv. Cu unele aproximaţii, această regulă se menţine şi pentru stări diferite de starea standard.

Tensiunea electromotoare a unui element format din două metale şi un electrolit depinde de poziţia celor două metale în seria potenţialelor standard şi va fi cu atît mai mare cu cît cele două metale sînt mai depărtate în seria potenţialelor.

Pe baza seriei potenţialelor standard se poate aprecia ordinea în care metalele se vor descărca într-un proces de electroliză.

Seria potenţialelor fiind definită pentru starea standard, este evident că orice concluzie stabilită pe baza acestei serii se referă numai la această stare. Sistemele electrochimice folosite în practică nu se găsesc în stări standard, de aceea aplicarea acestor reguli la alte stări decît starea standard trebuie făcută cu discernămînt deoarece în aceste cazuri sînt posibile unele abateri.

V.17.- Potenţialul joncţiunii lichide (potenţialul lichid - lichid)

Dacă două soluţii ionice sînt puse în contact, la interfaţă apare o zonă în care compoziţia sistemului diferă de cea a ambelor soluţii, fenomen care se datorează difuziei, convenţiei şi amestecării ce se produce la zona de contact; aceasta ar putea fi împărţită, imaginar, în pături între care variaţia de compoziţie să fie infinit mică. Reprezentînd schematic un astfel de sistem în figura (V.10), considerăm partea A, în care soluţia conţine ionii 1,2,..., n, cu concentraţiile

C_1, C_2, ... C_n, în contact cu partea B, în care soluţia conţine aceiaşi ioni dar cu concentraţiile $C_1 \pm dC_1$, $C_2 \pm dC_2$, ... $C_n \pm dC_n$.

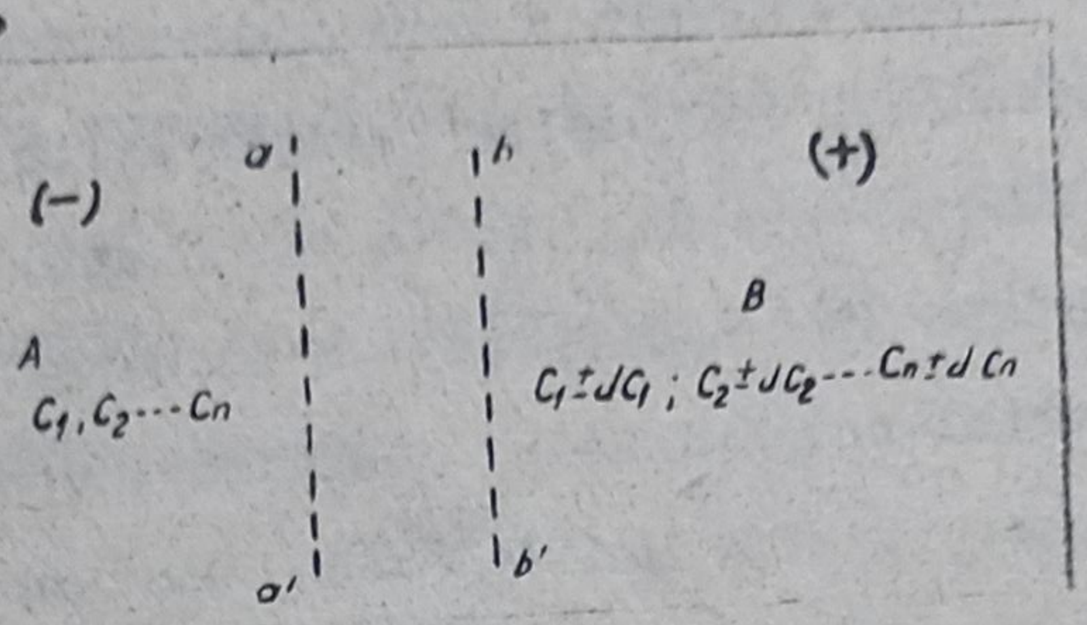


Fig. V.10 : Schema joncţiunii lichid-lichid

Potenţialul $d\varepsilon_l$ rezultă din procesul de transfer care are loc în pătura de separaţie dintre soluţiile A şi B. Dacă prin soluţia ionică se produce un transfer de sarcină de 1 Faraday între A şi B, prin zona de separaţie vor trece t_i/z_i moli de substanţă. Transferul se produce de la stînga spre dreapta pentru ionii pozitivi şi de la dreapta către stînga pentru ionii negativi.

In acest proces variaţia entalpiei libere va fi dată de:

$$dG = \sum_n \frac{t_1}{z_1} \, d\mu_1 \qquad (V.77)$$

Considerînd ecuaţiile: $dG = -zFdE$; $\mu_i = \mu^o + RT \ln a_i$ şi $t_1 + t_2 + \cdots + t_n = 1$, din ecuaţia (V.77) se obţine:

$$-d\varepsilon_l = \frac{RT}{F} \sum_n \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i \qquad (V.78)$$

Dacă zona de contact dintre soluţiile A şi B se consideră formată dintr-un număr mare de asemenea pături ca cea considerată mai înainte, potenţialul lichid-lichid va fi:

$$-\varepsilon_l = \frac{RT}{F} \int_A^B \sum_n \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i \qquad (V.79)$$

Ecuaţia (V.79) nu este direct utilă deoarece nici ε_I nici activitatea a_i nu pot fi măsurate separat. Se poate obţine însă o ecuaţie utilă practic dacă relaţia (V.79) se include în procesele care au loc într-un element galvanic, astfel ca procesul de difuzie de la joncţiunea lichid-lichid să fie integrat în procesul total din elementul galvanic. In acest caz activitatea unei singure specii ionice, a_i, inaccesibilă măsurării directe, se poate substitui prin activitatea medie, $a_\pm$, mărime care poate fi practic determinată.

Dacă se consideră lanţul galvanic:

$$Ag, AgCl \,/\, NaCl_{aq} \,//\, NaCl_{aq} \,/\, AgCl, Ag \qquad (V.80)$$

$$I \quad \varepsilon_1 \quad (C_1) \quad \varepsilon_I \quad (C_2) \quad \varepsilon_2 \quad II$$

se obţine un element galvanic cu joncţiune lichid-lichid formată din contactul celor două soluţii NaCl cu concentraţii diferite. In acest lanţ electrochimic apar potenţialele ε_1 şi ε_2 ale celor doi electrozi, precum şi potenţialul ε_I al joncţiunii lichide.

Tensiunea electromotoare a elementului galvanic este compusă din cele trei potenţiale menţionate.

Potenţialul ε_1 este dat de expresia:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln a^I_{Cl^-} \qquad (V.81)$$

în care $a^I_{Cl^-}$ este activitatea ionilor Cl^- în raport cu care este reversibil electrodul I. Potenţialul ε_2 este dat de expresia:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon^0 - \frac{RT}{F} \ln a^{II}_{Cl^-} \qquad (V.82)$$

Dacă numărul de transfer al sodiului ionic este considerat constant pentru ambele concentraţii ale soluţiilor C_1

şi C_2, la trecerea unei cantităţi de electricitate de 1 Faraday prin elementul galvanic se va produce un transfer de t_{Na^+} moli ioni Na^+ într-un sens şi $(1- t_{Na^+})$ ioni Cl^- în sens invers.

Potenţialul lichid-lichid poate fi exprimat aplicînd relaţia (V.79):

$$-\mathcal{E}_I = \frac{RT}{F}\left[t_{Na^+} \ln \frac{a^{II}_{Na^+}}{a^{I}_{Na^+}} + (1 - t_{Na^+}) \ln \frac{a^{I}_{Cl^-}}{a^{II}_{Cl^-}} \right] \qquad (V.83)$$

Dacă numărul de transfer nu este constant la ambele concentraţii relaţia (V.79) devine:

$$-\mathcal{E}_I = \frac{RT}{F} \int_I^{II} t_{Na^+} \, d \ln a_{Na^+} - \frac{RT}{F} \int_I^{II} (1 - t_{Na^+}) \, d \ln a_{Cl^-} \qquad (V.84)$$

Insumînd ecuaţiile (V.81, 82, 83) va rezulta:

$$E = \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_I = \frac{RT}{F} t_{Na^+} \ln \frac{a^{I}_{Na^+} \cdot a^{I}_{Cl^-}}{a^{II}_{Na^+} \cdot a^{II}_{Cl^-}} \qquad (V.85)$$

relaţie valabilă pentru cazul în care numerele de transfer sînt considerate constante.

In cazul în care numerele de transfer diferă la cele două concentraţii, din însumarea celor trei ecuaţii va rezulta:

$$E = - \frac{RT}{F} \int_I^{II} t_{Na^+} \, d \ln a_{Na^+} a_{Cl^-} \qquad (V.86)$$

Activităţile ionice a_{Na^+} şi a_{Cl^-}, care nu pot fi determinate separat, se pot exprima prin activitatea medie, astfel: $a_{Na^+} a_{Cl^-} = a^2_{NaCl}$ şi substituind această expresie în relaţia (V.86) rezultă:

$$- E = \frac{2\,RT}{F} \int_I^{II} t_{Na^+} \, d \ln a_{NaCl} \qquad (V.88)$$

sau:

$$- E = \frac{2\,RT}{F} \, t_{Na^+} \int_I^{II} d \ln m \gamma_{\pm} \qquad (V.88)$$

în care m este molalitatea soluţiei ionice, iar $\gamma_{\pm}$ coeficientul mediu de activitate.

Dacă în relaţia (V.83) se consideră $a_{Cl^-} = a_{Na^+}$, ecuaţia respectivă devine:

$$-\varepsilon_I = \frac{RT}{F}\left(t_{Na^+} \ln \frac{a^{II}_{Cl^-}}{a^{I}_{Cl^-}} + \ln \frac{a^{I}_{Cl^-}}{a^{II}_{Cl^-}} + t_{Na^+} \ln \frac{a^{II}_{Cl^-}}{a^{I}_{Cl^-}}\right) \qquad (V.89)$$

sau:

$$\varepsilon_I = \frac{RT}{F}(2\,t_{Na^+} - 1) \ln \frac{a^{I}_{Cl^-}}{a^{II}_{Cl^-}} \qquad (V.90)$$

şi, trecînd la logaritmi zecimali şi considerînd temperatura de 25°C, rezultă:

$$\varepsilon_I = (2\,t_{Na^+} - 1)\ 0{,}059 \log \frac{a^{I}_{Cl^-}}{a^{II}_{Cl^-}} \qquad (V.91)$$

Aproximînd activităţile prin concentraţii:

$$\varepsilon_I = (2\,t_{Na^+} - 1)\ 0{,}059 \log \frac{c_1}{c_2} \qquad (V.92)$$

Ecuaţia (V.79) se poate integra, operaţie pentru care sînt propuse cîteva metode; una din acestea, după P.Henderson, consideră zona de amestec a celor două soluţii (ca fiind) formată prin amestecarea a două fracţiuni, x şi 1-x din cele două soluţii, astfel încît concentraţia unui ion în zona de amestec devine:

$$c_i = c_i^{I} + (c_i^{II} - c_i^{I})\ x \qquad (V.93)$$

în care indicii I se referă la ionii din soluţia I, iar indicele II se referă la ionii din soluţia II. Numărul de transfer al unui ion de specia i va fi:

$$t_i = \frac{c_i\, v_i}{(1-x)\sum_n c_i^{I} v_i^{I} + x \sum_n c_i^{II} v_i^{II}} \qquad (V.94)$$

şi considerînd că activitatea a_i poate fi exprimată prin concentraţia C_i şi că mobilitatea rămîne constantă în domeniul de concentraţii C^I şi C^{II}, avem:

$$-\varepsilon_f = \frac{RT}{F} \int_0^{\wedge} \sum_n \frac{u_i/z_i \left(\bar{c}_i^{II} - \bar{c}_i^{I} \right) dx}{\sum_n \bar{c}_i^{I} u_i + x \sum_n u_i \left(\bar{c}_i^{II} - \bar{c}_i^{I} \right)} \qquad (V.95)$$

care, prin integrare între limitele indicate, conduce la:

$$\varepsilon_I = \frac{RT}{F} \frac{\sum_n u_i/z_i \left(\bar{c}_i^{II} - \bar{c}_i^{I} \right)}{\sum_n u_i \left(\bar{c}_i^{II} - \bar{c}_i^{I} \right)} \ln \frac{\sum_n \bar{c}_i^{I} u_i}{\sum_n \bar{c}_i^{II} u_i} \qquad (V.96)$$

Se pot deosebi trei cazuri principale:

1).- toţi ionii sînt uni-valenţi: $z_i = 1$ pentru ionii pozitivi şi $z_i = -1$ pentru ionii negativi.

Definind funcţiile:

$$U_1 = \bar{c}_1^{+I} u_1^{+I} + \bar{c}_2^{+I} u_2^{+I} + \dots$$

$$V_1 = \bar{c}_1^{-I} u_1^{-I} + \bar{c}_2^{-I} u_2^{-I} + \dots$$

$$U_2 = \bar{c}_1^{+II} u_1^{+II} + \bar{c}_2^{+II} u_2^{+II} + \dots$$

$$V_2 = \bar{c}_1^{-II} u_1^{-II} + \bar{c}_2^{-II} u_2^{-II} + \dots$$

se obţine:

$$\varepsilon_I = \frac{RT}{F} \frac{(u_1 - V_1) - (u_2 - V_2)}{(u_1 + V_1) - (u_2 + V_2)} \ln \frac{u_1 + V_1}{u_2 + V_2} \qquad (V.97)$$

2).- Dacă soluţiile I şi II conţin aceeaşi sare univalentă la două concentraţii C^I şi C^{II}, ecuaţia (V.96) devine:

$$\varepsilon_I = \frac{RT}{F} \frac{u_+ - u_-}{u_+ + u_-} \ln \frac{C^I}{C^{II}} \qquad (V.98)$$

dacă se admite că $u_+^I = u_+^{II}$, respectiv $u_-^I = u_-^{II}$; sau în funcţie de numărul de transfer, se obţine:

$$\varepsilon_I = (2\, t_+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{C^I}{C^{II}} \qquad (V.99)$$

3).- Dacă ambele soluţii sînt uni-univalente dar au aceeaşi concentraţie C, relaţia (V.96), devine:

$$\varepsilon_{\int} = \frac{RT}{F} \ln \frac{U_+^{\bar{I}} + U_-^{\bar{I}}}{U_+^{\bar{II}} - U_-^{\bar{II}}} \qquad (V.100)$$

Sau, ţinînd seama $\Lambda = F \alpha (u_+ + u_-)$ şi că, în cazul unui electrolit tare $\alpha = 1$, ecuaţia (V.100) devine:

$$\varepsilon_{\int} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda^{\bar{I}}}{\Lambda^{\bar{II}}} \qquad (V.101)$$

Relaţia (V.101) a fost propusă de Lewis şi Sargent şi din ea rezultă că pentru conductivităţi echivalente apropiate ale celor doi electroliţi în contact, potenţialul de contact, $\varepsilon_{\int}$, are valoare minimă. Cu cît cele două conductivităţi Λ diferă mai mult, cu atît potenţialul lichid-lichid este mai mare. Potenţialul $\varepsilon_{\int}$ depinde de natura electroliţilor în contact; astfel, pentru contactul între soluţii de NaCl şi KCl, de concentraţii 0,1 m, se poate calcula, pe baza relaţiei (V.101) că:

$\varepsilon_{\int} = 0{,}059 \log \frac{128{,}96}{106{,}74} = 0{,}0049$ volţi ($25^{\circ}C$), iar pentru soluţiile de NaCl şi HCl de concentraţie 0,1 m, acest potenţial este:

$\varepsilon_{\int} = 0{,}059 \log \frac{391{,}32}{106{,}74} = 0{,}0333$ volţi ($25^{\circ}C$), deci de aproape şapte ori mai mare decît în primul caz.

Din relaţia (V.92) se observă că potenţialul lichid, $\varepsilon_{\int}$, este cu atît mai mare cu cît numărul de transfer diferă mai mult faţă de 0,5, ceilalţi factori rămînînd constanţi. Pentru electroliţii de uz curent (de exemplu, HCl), considerînd, în general, t_M numărul de transfer al ionului în raport cu care electrozii nu sînt reversibili, factorul $(2\, t_M - 1)$ are valoarea 0,65; astfel, pentru contactul a două soluţii de acid clorhidric

cu concentraţiile 0,001 m şi 0,01 m, la 25°C, ε_j are valoarea de 39 mV.

In cazul joncţiunii lichid-lichid a două soluţii de KCl, valoarea factorului $(2t_M - 1)$ - în acest caz $(2t_{K^+} - 1)$ - este de numai 0,02 ($t_{K^+} = 0,489$; $(2 \times 0,489) - 1 = 0,02$), astfel că la 25°, la contactul a două soluţii de KCl cu concentraţiile 0,001 m apare un potenţial de numai 1,18 mV.

Potenţialul lichid-lichid a format obiectul a numeroase studii deoarece acest potenţial, care intervine în sistemele electrochimice, introduce o influenţă variabilă de la caz la caz, dar greu de controlat. De aceea, în sistemele în care determinarea unor mărimi rezultă din valoarea t.e.m. a unui element galvanic, este indicat ca acest potenţial să fie eliminat din lanţul galvanic folosit; dacă această eliminare nu este posibilă, se recomandă ca acest potenţial, ε_j , să fie redus la valori cît mai mici.

Există unele metode care permit determinarea experimentală a potenţialului ε_j . Una din aceste metode, propusă de Cohen şi Tombrock, se referă la două lanţuri electrochimice de tipul:

$$\text{I} \quad Zn,\ ZnSO_4\ (c_1)\ //\ ZnSO_4\ (c_2),\ Zn$$

$$\text{II} \quad Hg,\ Hg_2SO_4\ /\ ZnSO_4\ (c_1)\ //\ ZnSO_4\ (c_2)\ /\ Hg_2SO_4,\ Hg$$

a căror t.e.m. se determină experimental.

Ţinînd seama că la valoarea t.e.m. a pilei se adaugă şi valoarea potenţialului ε_j , se obţine pentru elementul I :

$$E_I = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_1}{c_2} + \varepsilon_j$$

iar pentru elementul II :

$$E_{II} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_1}{c_2} - \varepsilon_I$$

deoarece în cele două elemente sensurile de transfer ionic sînt inverse.

Făcînd diferenţa între cele două t.e.m., se obţine:

$$\varepsilon_I = \frac{E_I - E_{II}}{2} \qquad (V.102)$$

<u>Posibilităţi de micşorare a potenţialului lichid-lichid, ε_I</u>

Numai cîteva lanţuri electrochimice lichid-lichid nu manifestă potenţial de contact; majoritatea lanţurilor electrochimice însă au potenţiale de contact, uneori cu valori destul de mari. La determinarea t.e.m. se măsoară şi potenţialul lichid-lichid şi - în funcţie de lanţul electrochimic pe care îl formăm pentru măsurare, ε_I poate introduce erori, mai mari sau mici, în determinările experimentale.

De aceea este necesar ca în sistemele experimentale acest potenţial ε_I să fie complet eliminat sau cel puţin redus la valori neglijabile. Eliminarea totală a potenţialului ε_I nu este posibilă dar se poate reduce acest potenţial folosind conectarea electrozilor sistemului prin aşa-zisa "punte de sare". Aceasta este formată dintr-un tub de sticlă îngust şi umplut cu o soluţie saturată de KCl sau NH_4NO_3, cu un adaos de agar-agar sau gelatină. Capetele sifonului sînt introduse în electroliţii care formează cele două semipile ale lanţului galvanic.

In cazul sistemului HCl_{aq} / $NaCl_{aq}$, legătura dintre
(C_1) (C_2)

soluţii se face prin lanţul HCl_{aq} / KCl_{aq} sat / $NaCl_{aq}$
(C_1) (4,2 m) (C_2)

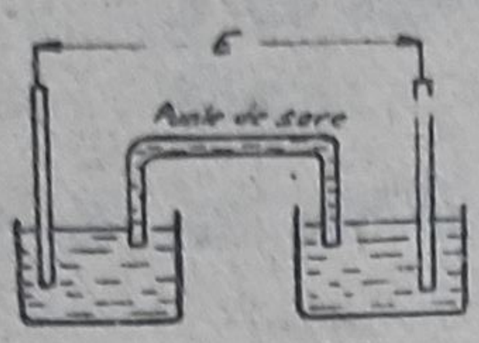


Fig. V.11:
Joncţiunea lichidă (punte cu sare) într-un element galvanic).

La joncţiunea HCl_{aq} (C_1) / KCl_{aq}(sat) apare potenţialul de contact dat de relaţia:

$$\varepsilon_j = \frac{RT}{F}\,\frac{4{,}2\,(u_{K^+}-u_{Cl^-})-C_1(u_{H^+}-u_{Cl^-})}{4{,}2\,(u_{K^+}+u_{Cl^-})-C_1(u_{H^+}+u_{Cl^-})}\,\ln\frac{4{,}2\,(u_{K^+}+u_{Cl^-})}{4{,}2\,(u_{H^+}+u_{Cl^-})} \quad (V.103)$$

Dacă concentraţia C_1 este mai mică decât 4,2 m, coeficientul logaritmului devine: $\frac{4{,}2(u_{K^+}-u_{Cl^-})}{4{,}2(u_{K^+}+u_{Cl^-})}$, dar cum u_{K^+} este sensibil egal cu u_{Cl^-}, numărătorul raportului fiind mic şi fracţia area valoarea scăzută.

Ipotezele propuse pentru deducerea relaţiei (V.102) reprezintă unele simplificări şi aproximări faţă de starea reală, de aceea este de aşteptat ca relaţia să nu corespundă riguros cu sistemul real. Utilizarea punţii de sare introduce un efect de micşorare a potenţialului lichid-lichid dar, în acelaşi timp, şi o incertitudine asupra valorii acestei influenţe, în special în sistemele electrochimice mai complicate.

Există şi un alt procedeu, propus de către Bjerrum, care constă în două măsurări succesive, cu punţi de sare cu concentraţiile 1,75 m şi respectiv 3,5 m în KCl, iar diferenţa celor două măsurări se scade din valoarea obţinută cu ajutorul punţii

cu concentraţia mai mare. Legătura prin puntea de sare este folosită şi în unele determinări de pH.

V.18.- Tipuri de electrozi reversibili şi elemente galvanice reversibile

Electrozii reversibili se pot clasifica după tipul lanţului electrochimic şi după reacţiile care au loc pentru generarea energiei electrice.

a/.- Electrozi de specia I-a. Electrozii din această grupă sînt formaţi dintr-un conductor metalic în contact cu o soluţie a unei sări uşor solubile a metalului respectiv. Aşa sînt electrozii Ag/Ag^+, Cu/Cu^{2+}, Zn/Zn^{2+} ş.a.

Din aceeaşi grupă fac parte şi electrozii cu gaz, formaţi dintr-un electrod metalic (de obicei platina platinată) saturat cu gaz şi cufundat într-o soluţie care conţine ionii respectivi în raport cu care se stabileşte echilibrul termodinamic; aşa sînt, de exemplu, $Pt, H_2/H^+$, $Pt, Cl_2/Cl^-$, $Pt, O_2/OH^-$ ş.a. Electrozii formaţi dintr-un metal cufundat într-o soluţie care conţine ionii metalului sînt reversibili în raport cu cationul soluţiei. Electrozii formaţi dintr-un gaz în contact cu o soluţie care conţine ionii gazului, sînt reversibili în raport cu anionul, cu excepţia hidrogenului. In ambele cazuri, procesele care au loc pe electrozi pot fi reprezentate prin ecuaţiile:

$$M \rightleftharpoons M^{z+} + z\,e \qquad (ex.\ Cu^0 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2\,e^-)$$

$$A + z\,e^- \rightleftharpoons A^{z-} \qquad (ex.\ 1/2Cl_2 + 1\,e^- \rightleftharpoons Cl^-)$$

Sensul reacţiei depinde de polaritatea electrodului în alcătuirea elementului galvanic.

b/.- Electrozi de specia a II-a: sînt formaţi dintr-un

conductor metalic (electronic) în contact cu o sare a sa puţin solubilă, iar aceasta la rîndul ei aflîndu-se în contact cu o soluţie a unei sări solubile avînd anionul comun cu sarea insolubilă. Din această grupă electrozii cei mai importanţi sînt: electrodul de argint- clorură de argint (Ag, $AgCl/Cl^-$), electrodul de calomel (Hg, Hg_2Cl_2/Cl^-) şi electrodul de mercur-sulfat mercuros (Hg, Hg_2SO_4/SO_4^{2-}).

Aceşti electrozi se comportă ca electrozi reversibili în raport cu anionul comun (Cl^-, SO_4^{2-}, etc.), procesele care au loc pe electrozi putînd fi reprezentate prin:

$$MA \rightleftharpoons M^{z+} + A^{z-}$$

$$M^{z+} + z\, e^- \rightleftharpoons M^0$$

Pentru electrodul de argint-clorură de argint se pot scrie reacţiile:

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$Ag^+ + 1\, e^- \rightleftharpoons Ag^0$$

---

reacţia totală: $AgCl + 1\, e^- \rightleftharpoons Ag^0 + Cl^-$

Tot în această categorie a electrozilor de specia a II-a intră şi electrozii cu oxizi de tipul: Sb, Sb_2O_3/OH^- sau $Bi, Bi_2O_3/OH^-$.

Aceşti electrozi sînt reversibili atît în raport cu ionii OH^-, dar şi în raport cu ionii H^+, astfel că aceşti electrozi pot fi folosiţi ca electrozi indicatori în determinarea pH-ului.

c/.- <u>Electrozi de specia a III-a</u> - sînt formaţi dintr-un metal în contact cu o sare a sa, puţin solubilă, apoi cu o sare, deasemenea puţin solubilă şi avînd anionul comun cu prima sare, urmată de o soluţie a unei sări solubile avînd cationul comun cu sarea precedentă; de exemplu: Pb, PbC_2O_4 (solid) / CaC_2O_4 (solid), $CaCl_2$

Reacţiile care au loc în acest electrod pot fi exprimate prin ecuaţiile:

$$Pb^0 \longrightarrow Pb^{2+} + 2\,e^-$$

$$Pb^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons PbC_2O_4$$

Prin precipitarea ionului $C_2O_4^-$ în sare de plumb, o parte din CaC_2O_4 trece în soluţie pentru ca produsul de solubilitate să rămînă neschimbat:

$$CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$$
(solid)

Reacţia totală va fi:

$$Pb^0 + CaC_2O_4 \rightleftharpoons PbC_2O_4 + Ca^{2+} + 2\,e^-$$
(solid) (solid) (solid)

sistemul fiind reversibil în raport cu cationul Ca^{2+}.

Potenţialul electrodului depinde de activitatea ionului de Pb^{2+} din soluţie:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}}$$

Dar, din produsul de solubilitate al celor două săruri puţin solubile rezultă:

$$a_{Pb^{2+}} = \frac{P_{Pb\,ox}}{P_{Ca\,ox}} \cdot a_{Ca^{2+}} \qquad (ox = \text{oxalat}),$$

deci:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{Pb\,ox}}{P_{Ca\,ox}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Ca^{2+}}$$

V.19.- Electrozi micşti

In cazurile precedente potenţialele electrozilor erau determinate de activitatea unei singure specii de ioni. Există însă electrozi ale căror potenţiale sînt determinate de pre-

zenţa şi activitatea mai multor specii de ioni. Aceşti electrozi, întîlniţi adesea în practică, pot fi clasificaţi în două subgrupe:

I.- electrozi cu mai mulţi ioni diferiţi care participă simultan la reacţia de electrod;

II.- electrozi cu uh singur ion, aflat în două stări de oxidare, în una sau în ambele faze ale sistemului;

Electrozii din prima subgrupă pot fi împărţiţi la rîndul lor în două categorii :

- electrodul metalic este format dintr-un amestec omogen din două sau mai multe metale (de exemplu amalgamele);

- electrodul metalic este format din amestecul mecanic a două sau mai multe metale; această categorie nu formează electrozi reversibili dar ei sînt foarte frecvent întîlniţi în practică şi vor fi studiaţi la procesele de electrocoroziune.

Electrozii de hidrogen, clor, oxigen, etc., pot fi consideraţi electrozi micşti deoarece gazele respective sînt adsorbite pe suprafaţa electrodului de platină-platinată, care îndeplineşte funcţia de "conductor metalic".

V.20.- Electrozi cu amalgam

Un exemplu tipic de electrod cu amalgam îl constituie zincul amalgamat imersat într-o soluţie care conţine ioni de Zn^{2+}.

La interfaţa celor două faze se produc reacţii electrochimice pînă cînd potenţialele sistemelor Zn/Zn^{2+} şi Hg/Hg^{2+} se egalează. Considerînd un sistem ideal în care componentele chimice dobîndesc potenţiale ce pot fi caracterizate prin fracţiile molare, fracţia molară a zincului fiind x şi cea

a mercurului (1 - x), atunci la echilibru vom avea:

$$\mathcal{E}^{o}_{Zn} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{x} = \mathcal{E}^{o}_{Hg} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Hg^{2+}}}{1 - x}$$

substituind valorile $\mathcal{E}^{o}_{Zn} = - 0,763$ V şi $\mathcal{E}^{o}_{Hg} = + 0,798$ V şi trecînd şi la logaritmi zecimali, pentru temperatura de 25°C rezultă:

$$10^{54} \frac{x}{1 - x} = \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Hg^{2+}}}$$

Concentraţia ionilor de zinc, în echilibru cu electrodul cu amalgam, este cu mult mai mare decît cea a ionilor mercurici.

Practic, potenţialul electrodului este determinat de activitatea ionilor mai electronegativi, adică de ionii de zinc. Potenţialul electrodului depinde, într-o măsură oarecare, şi de valoarea fracţiei molare a metalului amalgamat, astfel încît potenţialul devine mai pozitiv pe măsură ce amalgamul devine mai diluat. Intr-un amestec omogen, metalul mai nobil se comportă faţă de potenţialul electrodului ca un diluant.

Electrozii de acest tip se folosesc în alcătuirea unor elemente galvanice; aşa de exemplu, zincul amalgamat se foloseşte în pila Daniell, cadmiul amalgamat în pila Weston.

V.21.- Electrozi redox (electrozi de specia a IV-a)

In această categorie sînt cuprinşi electrozii prin ale căror reacţii nu se modifică decît starea de valenţă a speciei de ioni care reacţionează la electrozi şi sînt determinante de potenţial. Exemplul tipic al unui astfel de sistem îl constituie echilibrul ioni ferici $\rightleftharpoons$ ioni feroşi:

$$Fe^{3+} + 1\ e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

Un astfel de electrod, în care prin reacţia de oxidare sau reducere se modifică numai valenţa ionului din soluţie, poartă numele de sistem redox. Considerînd o reacţie de oxido-reducere reversibilă, avînd loc pe suprafaţa unui electrod inert (platină), potenţialul acestui electrod este determinat de activitatea ionilor care iau parte la reacţie şi este exprimat prin ecuaţia generală:

$$\varepsilon_{redox} = \varepsilon^{o} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\text{activitatea speciei oxidate}}{\text{activitatea speciei redox}} \qquad (V.104)$$

Din relaţie rezultă că potenţialul ε^{o} al electrodului reversibil redox corespunde cazului cînd activităţile speciilor ionice participante la reacţie sînt egale între ele sau sînt amîndouă unitare.

In cazul sistemului ioni ferici $\rightleftharpoons$ ioni feroşi, potenţialul electrodului, la 25°C, va fi dat de ecuaţia:

$$\varepsilon = \varepsilon^{o} + 0{,}059 \log \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \qquad (V.104')$$

în care $a_{Fe^{3+}}$ şi $a_{Fe^{2+}}$ reprezintă activităţile ionilor participanţi la reacţia redox. Potenţialul standard al acestui sistem în raport cu E.S.H., este $\varepsilon^{o} = +0{,}771$ V (25°C). Relaţia (V.104') arată că dacă ionii feroşi sînt în exces, potenţialul electrodului este mai negativ. In figura (V.12) este indicată variaţia potenţialului unui electrod de oxido-reducere cu ioni fero-ferici, în raport cu potenţialul de echilibru.

Cu ajutorul acestui grafic se poate stabili proporţia între ionii oxidaţi (Fe^{3+}) şi cei reduşi (Fe^{2+}) prin măsurarea potenţialului unui electrod de platină introdus în soluţia conţinînd ionii respectivi.

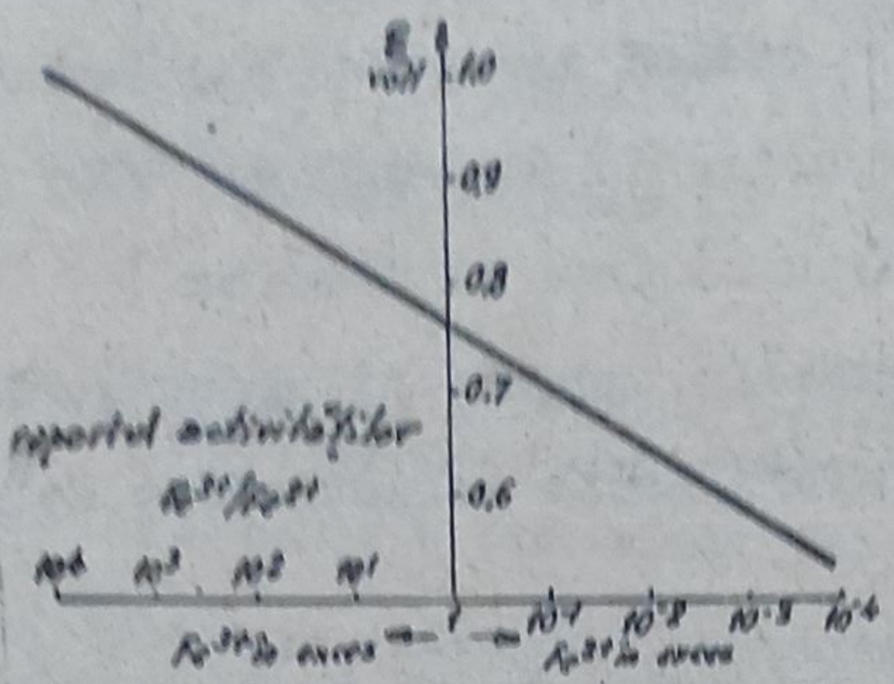


Fig. V.12: Variația potențialului $\varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ în funcție de concentrația ionilor Fe^{2+}, respectiv Fe^{3+}, în raport cu $\varepsilon^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$.

In tabelul (V.8) sînt indicate valorile potențialelor standard, la $25^{\circ}C$, pentru cîteva sisteme redox uzuale.

Tabelul V.8:

Valorile potențialelor $\varepsilon^{\circ}_{redox}$, pentru cîteva sisteme uzuale.

Sistemul în echilibru	ε° (V)	Sistemul în echilibru	ε° (V)
Cr^{3+}/Cr^{2+}	-0,410	Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0,771
Sn^{4+}/Sn^{2+}	+0,154	$2Hg^{2+}/Hg_2^{2+}$	+0,920
Cu^{2+}/Cu^{+}	+0,153	$Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$	+1,330
$Fe(CN)_6^{3+}/Fe(CN)_6^{4+}$	+0,360	Mn^{3+}/Mn^{2+}	+1,510
$I_3^{-}/3I^{-}$	+0,540	Ce^{4+}/Ce^{3+}	+1,610

Prin analogie cu seria potențialelor standard și în cazul sistemelor rodox, cele ale căror potențiale se află situate în domeniul valorilor negative vor reduce, în soluții apoase, sistemele ale căror potențiale sînt mai pozitive. Astfel, o soluție care conține sistemul Sn^{4+}/Sn^{2+} (cu activități egale) și care are $\varepsilon^{\circ} = +0,154$ V, pusă în contact cu un sistem

Fe^{3+}/Fe^{2+} (deasemenea cu activităţi egale), cu $\mathcal{E}^{o} = 0,771$ V, va reduce sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+} cedînd electroni ionilor feriei care se vor transforma în ioni feroşi. In sistemul Sn^{4+}/Sn^{2+} are loc o oxidare; ionii Sn^{2+} sînt oxidaţi la ioni Sn^{4+}

Reacţia are loc pînă cînd stările oxidate şi reduse, din ambele sisteme, capătă astfel de valori încît potenţialele de electrod devin egale.

Un calcul aproximativ privind cele două sisteme şi ecuaţia chimică:

$$2\,Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2\,Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

indică faptul că echilibrul se stabileşte pentru raportul $a_{Fe^{3+}}/a_{Fe^{2+}}$ egal cu $10^{-6,7}(1,99.10^{-7})$. Se poate admite că transformarea ionului feric în ion feros prin contact cu sistemul stanic-stanos este practic totală.

Un fenomen similar are loc în cazul unui sistem Cr^{3+}/Cr^{2+}, în prezenţa unei soluţii acide.

Potenţialul standard al sistemului redox Cr^{3+}/Cr^{2+} este egal cu -0,410 V, deci mai negativ decît $\mathcal{E}^{o}_{ESH}$; în consecinţă, o soluţie care conţine ioni Cr^{3+} şi Cr^{2+} -cu activităţi egale- va reduce o soluţie acidă degajînd H_2. In soluţie neutră(pH=7) potenţialul electrodului de hidrogen $\mathcal{E}_H = -0,059$ pH= $= -0,410$ şi în aceste condiţii ionii de crom devin stabili şi nu mai determină o reacţie de reducere.

In practică electrozii de oxido-reducere sînt formaţi dintr-un metal inactiv (platină sau aur), imersaţi într-o soluţie care conţine un amestec de ioni ai unui element în două stări de valenţă. Astfel de sisteme sînt: $Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+}$; $Pt/Sn^{4+}, Sn^{2+}$; $Au/Ce^{4+}, Ce^{3+}$ ş.a.

Electrodul metalic este un indicator al stării oxidate sau reduse deoarece potenţialul său depinde de raportul celor două stări de oxidare în care se găsesc ionii elementului.

V.22.- Elemente galvanice reversibile

Prin asocierea a doi electrozi reversibili oarecare se obţine un "element galvanic" oarecare, deasemenea reversibil. In acest fel se pot obţine multe elemente galvanice reversibile folosite, în general, pentru măsurarea unor mărimi chimice sau electrochimice, pentru diferite scopuri analitice, pentru controlul unor parametri, etc., şi mai puţin pentru generarea de energie electrică. Pentru obţinerea de energie electrică pe cale electrochimică se folosesc, de regulă, elemente galvanice ireversibile. In cele ce urmează vor fi prezentate cîteva tipuri de elemente galvanice reversibile.

Astfel, un asemenea element galvanic este format din lanţul electrochimic:

(-) $Zn/ZnSO_{4aq}$ // $KCl_{aq}/AgCl$, Ag (+)

realizat prin asocierea unui electrod de specia I-a, cu un electrod de specia a II-a. Atunci cînd elementul debitează curent, reacţiile la electrozi sînt următoarele:

la polul negativ: $Zn^0 \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$

la polul pozitiv:
$$\begin{cases} 2AgCl \longrightarrow 2Ag^+ + 2Cl^- \\ 2Ag^+ + 2\,e^- \longrightarrow 2Ag^0 \end{cases}$$

reacţia totală din element este:

$$Zn^0 + 2\,AgCl \longrightarrow ZnCl_2 + 2Ag^0$$

Un alt element galvanic reversibil se poate realiza prin asocierea unui electrod de specia I-a cu un electrod de specia

a II-a, ambii electrozi aparţinînd aceluiaşi metal:

(-) $Ag, AgCl$ / $KClO_{3aq}$ // $AgNO_3$ aq / Ag^0 (+)

Cînd elementul debitează energie electrică au loc reac-

ţiile:

la polul negativ : $Ag^0 \longrightarrow Ag^+ + 1\,e^-$

în soluţie au loc reacţiile:

$$\begin{cases} Ag^+ + (K^+ + Cl^-) \longrightarrow AgCl + K^+ \\ K^+ + (Ag^+ + NO_3^-) \longrightarrow KNO_3 + Ag^+ \end{cases}$$

la polul pozitiv: $Ag^+ + e \rightarrow Ag$

reacţia totală din element fiind:

$$KCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl + KNO_3$$

In timpul funcţionării elementului are loc un transfer de argint de la un electrod la celălalt, precum şi transformări chimice în soluţie.

Un element galvanic cu gaz este format din următorul lanţ electrochimic:

(-) Pt, H_2 / $NaOH_{aq}$ // HCl_{aq} / H_2, Pt (+)

format din doi electrozi de hidrogen uniţi între ei, unul avînd drept electrolit o soluţie alcalină, celălalt o soluţie acidă.

Cînd pila debitează curent, în sistem au loc reacţiile:

la polul negativ: $1/2\ H_2 \longrightarrow H^+ + 1\,e^-$

ionii H^+, în mediu alcalin, conduc la molecule de apă;

la polul pozitiv: $H^+ + 1\,e^- \longrightarrow 1/2\ H_2$

Reacţia totală din pilă va fi:

$$(Na^+ + HO^-) + (H^+ + Cl^-) \longrightarrow (Na^+ + Cl^-) + H_2O$$

V.23.- Elemente galvanice de concentraţie

Potrivit ecuaţiilor (V.41), potenţialul unui electrod sin-

gular poate fi exprimat în funcţie de activitatea ionilor din soluţie, determinanţi de potenţial (considerînd că activitatea metalului este egală cu 1).

Deoarece valoarea potenţialului de electrod depinde numai de activitatea ionilor determinanţi de potenţial, se poate forma un element galvanic prin asocierea a doi electrozi de aceeaşi specie, care să difere între ei numai prin activitatea ionilor electrochimic activi. T.e.m. a unui astfel de element va depinde numai de activităţile aceloraşi ioni din cele două soluţii ionice.

Un asemenea element galvanic se numeşte "de concentraţie" şi este alcătuit dintr-un lanţ electrochimic de forma generală:

$$\underset{(C_2)}{M/MA} \;//\; \underset{(C_1)}{MA} \,/\, M \quad , \text{ în care } C_1 \neq C_2, \text{ cum ar fi:}$$

$$\underset{(C_2)}{Ag/AgNO_3} \;//\; \underset{(C_1)}{AgNO_3} \,/\, Ag$$

iar în funcţie de raportul celor două concentraţii ionice, unul din electrozi va îndeplini rol de pol pozitiv, iar celălalt – pol negativ. In general, un element galvanic de concentraţie este alcătuit ca în figura (V.13), adică din două compartimente izolate, unite între ele printr-o punte de sare.

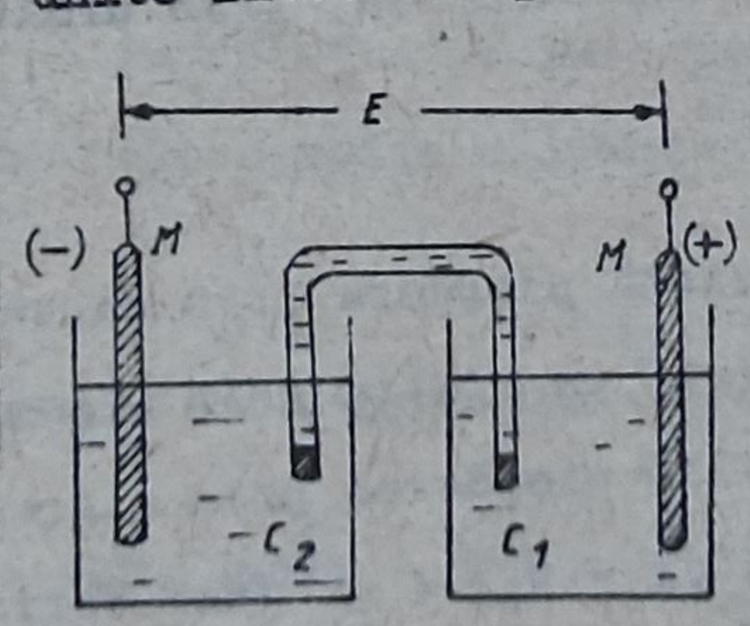


Fig. V.13: Schema unei pile de concentraţie.

In cele două vase se găsesc introduşi electrozii, formaţi din acelaşi metal M, imersaţi în soluţii ale aceleeaşi specii

ionice, M^{z+}, aflate însă la concentraţii diferite (C_1, C_2). Presupunînd că $C_1 > C_2$ electrodul imersat în soluţia mai concentrată va constitui polul pozitiv al elementului iar cel imersat în soluţia mai diluată va deveni polul negativ. Dacă se închide circuitul exterior printr-o rezistenţă, pila va debita curent. La trecerea, prin sistem, a unei cantităţi de electricitate de 1 Faraday, de pe electrodul negativ va trece în soluţie 1 echivalent-gram de metal sub formă de ioni M^{z+}; în celălalt compartiment, pe electrodul pozitiv se va descărca un echivalent de ioni M^{z+}.

Se poate considera că în timpul funcţionării pilei are loc un transfer de masă dinspre compartimentul cu concentraţia mai mare către compartimentul cu concentraţia mai mică, pînă la egalarea celor două concentraţii. Sensul migrării ionilor în sistem va fi: pentru M^{z+} dinspre compartimentul cu C_2 către compartimentul C_1; pentru anioni sensul migrării va fi invers. Cînd $C_1 = C_2$, elementul nu mai debitează curent, iar t.e.m. devine nulă.

Bilanţul transferului de masă, pentru cantitatea de electricitate de 1 Faraday transportată prin circuit, poate fi reprezentat, pentru cele două compartimente, prin următoarea schemă:

în compartimentul 1:

1 val de ioni M^+ reprezintă pierdere prin descărcare,

t_+ vali ioni M^+ reprezintă un cîştig prin migrare,

t_- vali ioni A^- reprezintă pierderea prin migrare,

deci, compartimentul 1 pierde $(1 - t_+) = t_-$ vali cationi şi t_- vali anioni;

în compartimentul 2:

1 val ioni M^+ reprezintă un cîştig prin oxidarea electrodului,

t_+ vali ioni M^+ reprezintă pierdere prin migraţie,

t_- vali ioni A^- reprezintă cîştig prin migraţie, deci, compartimentul 2 cîştigă $(1 - t_+) = t_-$ vali cationi şi t_- vali anioni.

Din acest bilanţ rezultă că se produce un transfer de masă dinspre compartimentul 1 către compartimentul 2 deci de la compartimentul cu concentraţiile mare către cel cu concentraţie mică.

Variaţia entalpiei libere va fi:

$$dG = \sum \mu_i \, dn_i \qquad (V.105)$$

$$\Delta G = t_-(\mu_{M_2} + \mu_{A_2}) - t_-(\mu_{M_1} + \mu_{A_1})$$

care, după ordonarea termenilor conduce la :

$$\Delta G = t_-(\mu_{M_2} - \mu_{M_1}) + t_-(\mu_{A_2} - \mu_{A_1}) \qquad (V.106)$$

Dar, $\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i$, (V.107)

deci: $$\Delta G = t_- RT \ln \frac{a_{M_2}}{a_{M_1}} + t_- RT \ln \frac{a_{A_2}}{a_{A_1}} \qquad (V.108)$$

Inlocuind în relaţia (V.108) produsul activităţilor ionice prin activitatea medie a electrolitului uni-univalent se obţine:

$$\Delta G = t_- RT \ln \frac{a_2^2}{a_1^2} \qquad (V.109)$$

Dar, $\Delta G = - zEF$, deci: $- zEF = t_- RT \ln \frac{a_2^2}{a_1^2}$, (V.110)

de unde:

$$E = \frac{2\ t_-\ RT}{zF}\ \ln\frac{a_1}{a_2} \qquad (V.111)$$

sau: $$E = \frac{2\ t_-\ RT}{zF}\ \ln\frac{\gamma_1 c_1}{\gamma_2 c_2} \qquad (V.112)$$

Pentru soluţii ionice în care coeficienţii de activitate γ_1 şi γ_2 se apropie de unitate, se poate aproxima că

$$E = \frac{2\ t_-\ RT}{zF}\ \ln\frac{c_1}{c_2} \qquad (V.113)$$

Acest tip de element galvanic, în care în timpul funcţionării are loc un transfer de masă dintr-un compartiment în altul, poartă denumirea de "element galvanic de concentraţie cu transport" (sau cu transfer).

Există şi pile de concentraţie fără transport, aşa cum este "pila dublă Helmholtz", a cărei alcătuire este:

$$- \underset{(a_2)}{Ag, AgCl / HCl_{aq}} / \underset{(a_1)}{H_2, Pt} — Pt, H_2 / HCl_{aq} / AgCl, Ag\ (+)$$

în care a_1 şi a_2 reprezintă activităţile medii ale soluţiilor de acid clorhidric. Pila dublă Helmholtz constă din conectarea a două elemente galvanice identice într-un montaj aşa-zis "în opoziţie".

T.e.m. a pilei duble depinde de diferenţa de valoare între activităţile a_1 şi a_2. Electrodul de $Ag, AgCl/HCl_{aq}$ se comportă ca un electrod reversibil, a cărui reacţie electrochimică poate fi exprimată sub forma:

$$AgCl + 1\ e^- \rightleftharpoons Ag^0 + Cl^- \qquad (V.114)$$

Pentru electrodul de hidrogen reacţia electrochimică este:

$$1/2\ H_2 \rightleftharpoons H^+ + 1\ e^- \qquad (V.115)$$

Intr-una din semipilele care alcătuiesc pila dublă Helmholtz se produce reacţia globală:

$$AgCl + 1/2\ H_2 \rightleftharpoons Ag + \{H^+ + Cl^-\} \qquad (V.116)$$

iar t.e.m. a acestei semipile va fi:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \cdot a_{Cl^-} \qquad (V.117)$$

Dar, $a_{Cl^-} = a_{H^+} = a^2_{HCl}$ (a_{HCl} fiind activitatea medie a HCl); deci relaţia (V.117) devine:

$$E = E^\circ - (2 \times 2{,}303 \frac{RT}{F}) \log a_{HCl} \qquad (V.118)$$

Aplicînd pilei duble relaţia (V.118), se obţine:

$$E_{Helm.} = \left[E^\circ - (2 \times 2{,}303 \frac{RT}{F}) \log a_2\right] - \left[E^\circ - (2 \times 2{,}303 \frac{RT}{F}) \log a_1\right] \qquad (V.119)$$

sau:

$$E_{Helm.} = \frac{2 \times 2{,}303\ RT}{F} \log \frac{a_1}{a_2} \qquad (V.120)$$

Din relaţia (V.120) rezultă că t.e.m. a pilei duble Helmholtz depinde numai de activitatea medie a celor două soluţii ionice care iau parte la funcţionarea pilei. Dacă din pila Helmholtz se scot electrozii de hidrogen, lanţul electrochimic se reduce la:

$$Ag, AgCl \,/\, HCl_{aq}\ (a_2)\ //\ HCl_{aq}\ (a_1)\,/\, AgCl, Ag$$

o pilă a cărei t.e.m. depinde nu numai de activităţile medii ale celor două soluţii ionice, ci şi de contactul lichid-lichid dintre cele două soluţii de HCl; elementul galvanic a devenit un "element de concentraţie cu transport"; a cărei t.e.m. este exprimată prin relaţia (V.111).

Se observă că relaţiile (V.111) şi (V.120) nu diferă între ele decît prin factorul t_- care, în general, se notează cu $t_\pm$ şi se reprezintă numărul de transfer al speciei ionice faţă de care electrodul nu este reversibil.

Din ecuaţiile care exprimă t.e.m. a aceluiaşi element, cu transport şi fără transport, se poate obţine, prin împărţirea membru cu membru, numărul de transport al ionului în raport cu care electrozii nu sînt reversibili în elementul cu transport. Dacă numărul de transport variază cu concentraţia electrolitului, raportul celor două tensiuni electromotoare ne va da valoarea mijlocie a numărului de transport pentru domeniul de concentraţii în care se găsesc soluţiile de electrolit.

V.24.- Elemente de concentraţie cu un singur electrolit

Un astfel de element este constituit din doi electrozi cu cu amalgam ai aceluiaşi metal dar avînd concentraţiile în metal C_1, respectiv C_2, puşi în contact între ei printr-o soluţie ionică unică, care conţine ionii metalului în amalgam. Schematic o astfel de pilă este indicată în figura (V.14), în care cei doi electrozi sînt formaţi din amalgame de zinc iar electrolitul este o soluţie de sulfat de zinc.

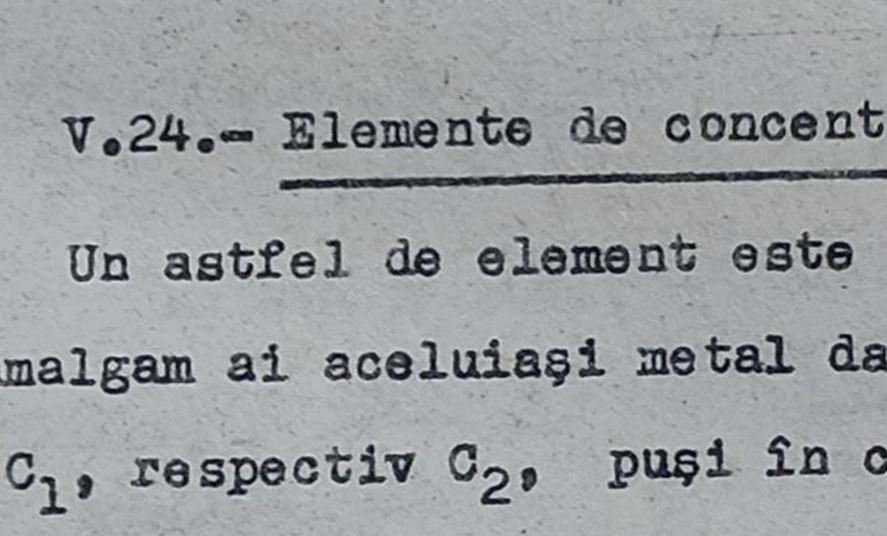


Fig. V.14: Schema unui element cu un singur electrolit.

Lanţul electrochimic este:

$$(-)\underset{(C_1)}{Hg(Zn)} \;/\; ZnSO_4\ aq \;/\; \underset{(C2)}{(Zn)Hg}\ (+)$$

Presupunînd că $C_1 > C_2$, la trecerea unei cantităţi de electricitate de 1 F prin sistem, la cei doi electrozi vor avea loc reacţiile:

$$(-) \quad Zn^0 \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^- \qquad (V.121)$$

$$(+) \quad Zn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Zn^0$$

Variaţia entalpiei libere va fi:

$\Delta G = \mu_{Zn_{(2)}} - \mu_{Zn_{(1)}}$; dar $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$, iar

$\Delta G = - zFE$, de unde: $-zFE = RT \ln \frac{a_2}{a_1}$ (V.122)

şi respectiv:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad (V.123)$$

Pentru amalgame suficient de diluate, în locul activităţilor se pot folosi concentraţiile.

V.25.- Elemente de concentraţie cu gaze

Elementele de concentraţie cu gaze pot fi de tipul cu un singur electrolit sau cu doi electroliţi. O pilă cu un singur electrolit este constituită din lanţul:

$$Pt, H_2 \,/\, H_2SO_4\ aq \,/\, H_2, Pt$$
$$(p_1) \qquad\qquad (p_2)$$

în care p_1 şi p_2 sînt presiunile parţiale ale H_2 gazos cu care au fost saturaţi cei doi electrozi de platină. Dacă $p_1 > p_2$, activităţile la cei doi electrozi sînt diferite iar elementul este analog cu cel prezentat în paragraful precedent. Dacă elementul debitează curent, la trecerea prin sistem a unei cantităţi de electricitate egală cu 2 Faraday, în element va avea loc transferul unui mol de H_2 de la presiunea p_1 la presiunea p_2. T.e.m. a elementului va fi, ca şi în cazul elementului cu amalgam,

egală cu:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad (V.124)$$

Dacă în limitele presiunilor utilizate gazul poate fi considerat că se comportă ideal, în locul activităţilor pot fi folosite presiunile, astfel încît ecuaţia (V.124) devine:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2} \qquad (V.125)$$

Menţinînd una din presiuni constantă şi variind pe cealaltă, relaţia (V.125) se poate scrie sub forma:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln p + \text{const.} \qquad (V.126)$$

în care p este presiunea variabilă.

Verificarea în practică a acestei relaţii se poate face folosind ca electrod de referinţă nu un electrod de hidrogen ci un alt electrod de referinţă, secundar (de exemplu electrodul saturat de calomel). Variaţia t.e.m. a unui astfel de element în funcţie de log p va fi liniară (conform fig. V.15).

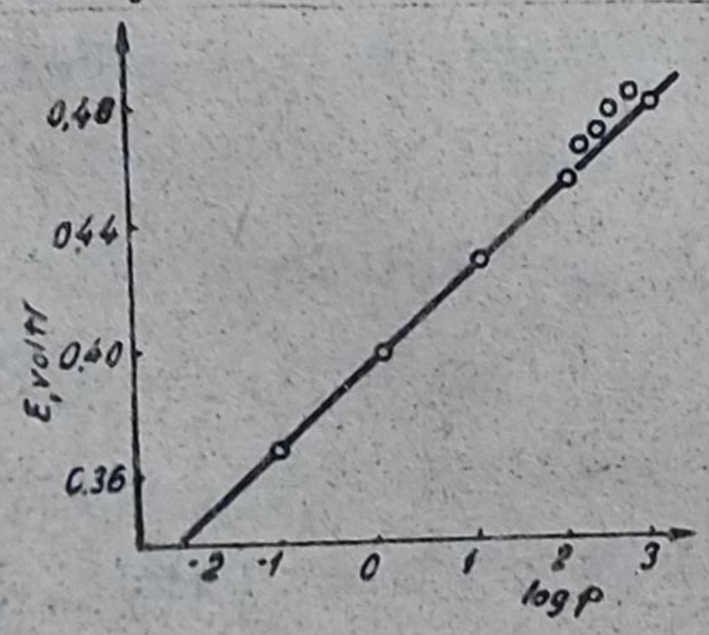


Fig. V.15: Variaţia t.e.m. a unui element cu gaze în funcţie de presiunea acestora.

Funcţia E = f(log p) este liniară pînă la presiuni apropiate de 100 atm., iar abaterile care se observă la presiuni mai mari (circa 600 atm) se explică prin faptul că însăşi H_2 nu se mai comportă ca un gaz ideal la aceste presiuni.

Un element galvanic cu gaz şi cu transport se poate alcătui din lanţurile electrochimice:

$$Pt,H_{2(p)} \,/\, H_2SO_4\ aq\ (C_1) \,//\, H_2SO_4\ aq\ (C_2) \,/\, H_{2(p)},\ Pt$$

$$Pt,O_{2(p)} \,/\, KOH_{aq}\ (C_1) \,//\, KOH_{aq}\ (C_2) \,/\, O_{2(p)},\ Pt$$

$$Pt,Cl_{2(p)} \,/\, NaCl_{aq}\ (C_1) \,//\, NaCl_{aq}\ (C_2) \,/\, Cl_2,\ Pt$$

Aceste elemente se comportă ca elementele galvanice obişnuite, de concentraţie cu transport, iar t.e.m. corespunzătoare pot fi calculate cu ajutorul relaţiei generale (V.111).

V.26.- Elemente galvanice etalon

Pentru ca un element galvanic să poată fi folosit drept "etalon" trebuie să îndeplinească anumite condiţii:

a).- tensiunea lui electromotoare să fie constantă în timp şi să fie influenţată cît mai puţin posibil de factorii externi (temperatură, presiune, radiaţii, cîmpuri de forţă,etc)

b).- să fie reproductibil astfel încît să se poată obţine o serie de astfel de elemente identice.

Există mai multe elemente galvanice care îndeplinesc,mai mult sau mai puţin, aceste condiţii:

1).- Elementul Daniell constituit din lanţul electrochimic: (-)amalgam de Zn / $ZnSO_{4aq}$ (d=1,4) // $CuSO_{4aq}$ (d=1,1) / Cu (+)

cu $E_D = 1{,}072\ [1 - 0{,}00016\ (t - 15)]$ V (V.127)

2).- Elementul Latimer-Clark constituit din lanţul electrochimic:

(-)amalgam de Zn / $ZnSO_4$ aq (sol.saturată) // Hg_2SO_4 (pastă) / Hg (+)

cu $E_{I-C} = 1,4318 \left[1 - 0,00110 (t - 15)\right]$ V (V.128)

3).- Elementul Weston internaţional, format din lanţul electrochimic:

(-) Hg, amalgam de Cd, $CdSO_4$ 8/3 H_2O / $CdSO_4$ aq / Hg_2SO_4/Hg, Cu(+)

(12,5 % Cd) (crist) (sol.sat) (crist)

cu $E_{W,int} = 1,018300 - 4,075.10^{-5}(t - 20) - 9,444.10^{-7}(t-20)^2 +$

$+ 9,8.10^{-9}(t - 20)^3$ V (V.129)

4).- Elementul Weston standard, format din lanţul electrochimic:

(-)Cu, amalgam de Cd/$CdSO_4$ aq/Hg_2SO_4/Hg, Cu (+)

(12,5% Cd) (sol.sat. (crist)

la 4°C) .

cu $E_{W,st} = 1,01875$ V, constantă între 10°C şi 30°C.

Ca element etalon se folosesc curent pilele WESTON.

T.e.m. a acestor elemente este constantă, se menţine şi manifestă timp îndelungat un coeficient de temperatură foarte scăzut.

Elementul Weston se construieşte în mai multe variante în ceea ce priveşte forma vasului. Tipul clasic are construcţia vasului în formă de litera H (vezi fig. V.16,a), iar alte două variante, mai compacte, sînt prezentate pe aceeaşi figură (variantele b şi c).

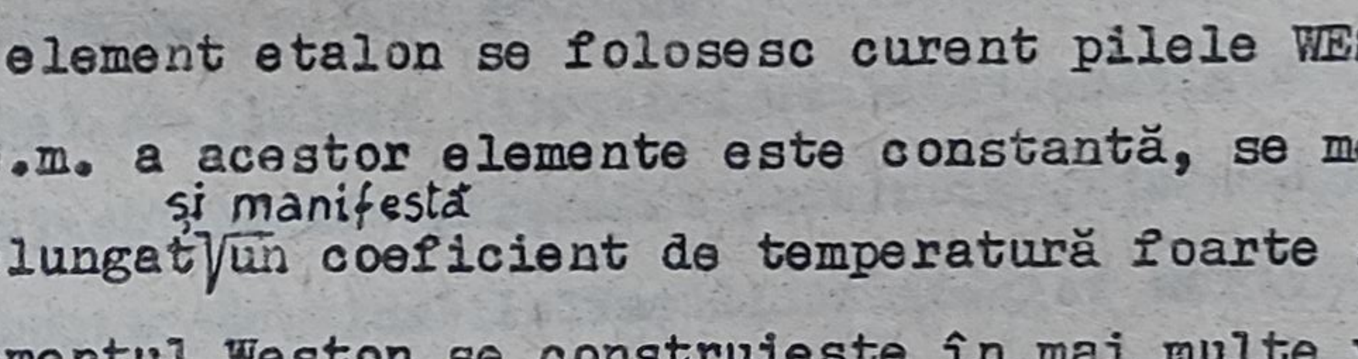


Fig. V.16: Elementul etalon Weston; a)formă clasică; b,c= forme moderne.

Varianta(b)are forma unei eprubete la baza căreia se găseşte electrodul de mercur, peste care este aşezată pasta de sulfat mercuros. Intr-un canal inelar, sudat pe pereţii interiori ai eprubetei, aproape de baza acesteia, se aşează amalgamul de Cd (12,5 % Cd) peste care sînt plasaţi cristali de $CdSO_4$ $8/3H_2O$. Deasupra stratului de cristale se aşează o placă poroasă (m) de sticlă iar deasupra acesteia se toarnă soluţia saturată de $CdSO_4$. Suportul de sticlă(8)are rolul de a fixa placa de sticlă poroasă, dar şi pentru a susţine dopul de porţelan (p) care închide eprubeta în partea superioară. Deasupra dopului de porţelan se toarnă o pastă fluidă, de etanşare, care cu timpul se întăreşte. Electrozii elementului sînt conectaţi la circuitul exterior prin fire de contact din platină.

Avantajul acestui tip de element Weston, faţă de tipul clasic, constă în volumul mai redus, precum şi în faptul că temperatura întregului sistem este mai uniformă.

Indiferent de varianta constructivă elementul Weston este închis într-o carcasă izolată termic şi prevăzută cu un termometru care indică temperatura la care se află elementul în momentul utilizării.

Reacţiile care au loc cînd elementul debitează curent, sînt:

la polul negativ: $Cd^0 \longrightarrow Cd^{2+} + 2\,e^-$

la polul pozitiv: $Hg_2SO_4 + 2\,e^- \longrightarrow SO_4^{2-} + 2Hg^0$

reacţia globală: $Cd^0 + Hg_2SO_4 \longrightarrow \left[Cd^{2+} + SO_4^{2-}\right] + 2Hg^0$

Deoarece modificarea concentraţiei electrodului din amalgam de Cd atrage o modificare a t.e.m. a elementului, acesta nu trebuie să debiteze curenţi prea mari în timpul utilizării.

Pentru curenţi de ordinul 1.10^{-5} A, elementul Weston nu este polarizabil, deci t.e.m. se menţine constantă timp îndelungat.

Rezistenţa circuitului exterior (a sistemului de măsură) ar trebui să fie, în acest caz, de cel puţin $10^5\ \Omega$. Utilizarea elementului Weston fără respectarea acestor condiţii determină abateri ale t.e.m. de la valoarea iniţială. Dacă, din întîmplare, elementul Weston a debitat pentru un timp scurt curenţi mai mari decît 10^{-5} A iar t.e.m. s-a modificat, aceasta poate reveni la valoarea iniţială dacă elementul este lăsat în repaos un timp mai îndelungat. Dacă intensitatea curentului debitat de element este însă prea mare sau dacă a durat mai mult, t.e.m. a elementului nu mai revine la valoarea iniţială. Aceste constatări impun o anumită manipulare a dispozitivului de măsură, pentru evitarea degradării etalonului şi pentru obţinerea unei valori măsurate corecte.

Elementele reversibile studiate în acest paragraf sînt folosite pentru determinarea experimentală a unor mărimi neelectrice (chimice, termodinamice, etc.), prin măsurarea unor mărimi electrice. Există însă un număr mai mare de elemente galvanice, în general ireversibile, care nu sînt folosite drept surse etalon de t.e.m., dar care pot fi folosite drept surse chimice de energie electrică; aceste elemente vor fi studiate într-un paragraf separat.

V.27.- Aplicaţii ale măsurării potenţialului de electrod

V.27.1.- Determinarea pH-ului

Activitatea ionilor H_3O^+ în soluţii apoase prezintă o deosebită importanţă în diferite reacţii chimice, în procesele biologice, în numeroase procese tehnologice, etc., de aceea

măsurarea acestei activităţi, sub forma mărimii numită de Sörensen "exponentul ionului de hidrogen" şi notată pH, şi-a găsit o largă răspîndire în domenii foarte diferite ale ştiinţei şi tehnicii.

Produsul ionic al apei, $K_{H_2O} = a_{H_3O^+} \cdot a_{HO^-}$, pentru apa pură sau pentru soluţii foarte diluate, reprezintă o constantă termodinamică, care depinde de temperatură şi presiune.

Adăugarea de acid sau bază în apă pură determină o variaţie a activităţii ionice cu cîteva ordine de mărime încît, pentru o exprimare mai simplă, Sörensen a propus o scară logaritmică definind mărimea pH prin:

$$pH = - \log a_{H_3O^+} = - \log m_{H_3O^+} \cdot \gamma_{H_3O^+} \qquad (V.130)$$

Determinarea coeficientului de activitate a ionului de hidrogen, H_3O^+, este legată de unele dificultăţi şi nu se poate face decît în condiţii speciale, măsurîndu-se t.e.m. a unui element galvanic de concentraţie, cu transport, în limitele de concentraţie în care teoria Debye-Hückel rămîne valabilă. Determinarea pH-ului cu rigurozitatea impusă prin definiţie implică deci serioase dificultăţi experimentale, de aceea, în practică se foloseşte o scară convenţională a pH-ului, care se bazează pe măsurări de potenţial aparţinînd unor electrozi, convenabil aleşi, funcţionînd în condiţii bine definite, folosind drept electrolit soluţii cu activităţi $a_{H_3O^+}$ bine cunoscute.

Rezultatele obţinute pe această cale, deşi nu sînt în acord riguros cu definiţia termodinamică, prezintă avantajul că sînt reproductibile şi permit compararea aciditătii soluţiilor utilizate în scopuri practice, în reacţii chimice şi în diferite

procese tehnologice.

A.- <u>Scala convenţională de pH bazată pe măsurarea cu ajutorul electrodului de hidrogen</u>.

Scala convenţională de pH se bazează pe măsurarea t.e.m. a unui element avînd următorul lanţ electrochimic:

$$(-)\ Pt, H_2 \,/\, \text{soluţie } pH_c \,/\, KCl_{aq\ sat}\ (\text{punte de sare}) \,/\, KCl_{aq}\ (0{,}1\ m) \,/\, Hg_2Cl_2, Hg\ (+)$$

în care pH_c reprezintă pH-ul unei soluţii tampon, deci cu pH, implicit a $a_{H_3O^+}$, bine definite şi reproductibile; în partea a doua a lanţului electrochimic al pilei se află un electrod de calomel 0,1 m.

T.e.m. a elementului va fi:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+} \cdot a_{Cl^-} + \sum \varepsilon_f \qquad (V.131)$$

în care $\sum \varepsilon_f$ este suma potenţialelor de contact lichid-lichid. Dacă în toate măsurătorile folosim acelaşi electrod de referinţă, ceea ce face ca a_{Cl^-} să rămînă constant, termenul $\frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$ poate fi inclus în valoarea lui E^0, astfel că relaţia (V.131) devine:

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+} + \sum \varepsilon_f \qquad (V.132)$$

Suma $(E^{0'} + \sum \varepsilon_f) = E'$ a fost determinată experimental pentru o soluţie de HCl suficient de diluată pentru ca activitatea ionului H_3O^+ să poată fi considerată egală cu activitatea medie a HCl, folosind ca electrod de referinţă secundar electrodul de calomel 0,1 m. Valorile lui E' sînt prezentate în tabelul (V.9).

Tabelul V.9:

Valorile E'(V) pentru o soluţie HCl (0,1 m) la diferite temperaturi.

t^0 (C)	18	20	25	30	40
E' (V)	0,3380	0,3379	0,3376	0,3372	0,3360

Rezultă pentru pH, la 25°C, relaţia: $pH = \frac{E - 0,3376}{0,05918}$

Cu ajutorul acestei valori s-a calculat pH-ul unei serii de soluţii tampon, folosită ca standard pentru etalonare. Pentru diferite alte soluţii tampon, N.B.S. (National Bureau of Standards) indică date foarte exacte pentru valorile pH-ului, rezultate din măsurarea t.e.m. unui element galvanic fără joncţiune lichid-lichid (conform tabelului V.10).

Tabelul V.10:

Valorile pH-ului unor soluţii standard, între 0°-95°C (cf. National Bureau of Standards-Washington)

t (°C)	Tetraoxalat de potasiu (0,05 m)	Tartrat acid de potasiu sol.sat. la 25°C	Ftalat acid de potasiu (0,05 m)	KH_2PO_4 (0,025 m)+ $+Na_2HPO_4$ (0,025 m)	Borax (0,01 m)
5	1,67	-	4,01	6,95	9,39
10	1,67	-	4,00	6,92	9,33
15	1,67	-	4,00	6,90	9,27
20	1,68	-	4,00	6,88	9,22
25	1,68	3,56	4,01	6,86	9,18
30	1,69	3,55	4,01	6,85	9,14
40	1,70	3,54	4,03	6,48	9,07

50	1,71	3,55	4,06	6,83	9,01
60	1,73	3,57	4,10	6,84	8,96
70	-	3,59	4,12	6,85	8,92
80	-	3,61	4,56	6,86	8,88
95	-	3,65	4,22	6,87	8,83

B.- Determinarea experimentală a pH-ului

Determinarea experimentală a pH-ului se bazează pe măsurarea t.e.m. a unui element galvanic, convenabil ales, format dintr-un electrod indicator şi un electrod de referinţă. Ca electrod de referinţă de regulă se foloseşte electrodul de calomel saturat, E.S.C., sau electrodul de argint-clorură de argint, $Ag,AgCl/Cl^-$. Ca electrod indicator, se poate folosi: electrodul de hidrogen, electrodul de chinhidronă, electrodul de sticlă sau un electrod de tip metal-oxid metalic.

a.- Determinarea pH-ului cu electrodul de hidrogen

Se formează un element galvanic cu lanţul electrochimic:

$$(-)\ Pt,\ H_2\ /\ \text{soluţie}\ pH_C\ /\ KCl_{aq}\ (\text{sol.sat.})\ /\ Hg_2Cl_2,\ Hg\ (+)$$

în care electrodul de hidrogen este umplut cu o soluţie pH_C cu pH cunoscut (deci cu o soluţie tampon, standard).

T.e.m. a acestui element va fi: $E_C = \mathcal{E}_{cal} - \mathcal{E}_{H_C}$.

Se umple apoi electrodul de hidrogen cu o soluţie cu pH necunoscut (pH_x) şi se măsoară t.e.m. E_x a elementului nou format: $E_x = \mathcal{E}_{cal} - \mathcal{E}_{H_x}$. Inlocuind mărimile $\mathcal{E}_{H_c}$ şi $\mathcal{E}_{H_x}$ prin valorile lor, date de relaţia Nernst:

$$\mathcal{E}_H = \frac{2,303\ RT}{F}\ \log a_{H_3O^+}$$

efectuînd apoi diferenţa $E_{H_x} - E_{H_C}$, va rezulta pentru $t^o=25^oC$:

$$pH_x = pH_C + \frac{E_x - E_C}{0,05918} \qquad (V.133)$$

După cum se vede, pentru măsurarea experimentală a pH-ului, pe scala convenţională a hidrogenului, se poate folosi oricare dintre electrozii de referinţă secundari uzuali, deoarece potenţialul acestuia nu intră în relaţia care dă valoarea pH-ului (V.133); condiţia care se pune este ca în ambele măsurări să se folosească acelaşi electrod de referinţă.

Determinarea experimentală a pH-ului se mai poate face şi prin măsurarea t.e.m. a unui element format dintr-un electrod de referinţă secundar (de exemplu E.C.S.) cu potenţialul propriu bine cunoscut şi avînd drept partener electrodul de hidrogen, umplut cu soluţia al cărui pH dorim să-l aflăm. T.e.m. a acestui element va fi:

$$E = \varepsilon_{ref} - \varepsilon_{H_x} \text{ , sau: } E = \varepsilon_{cal} - \frac{2,303RT}{F} \log a_{H_3O^+} ,$$

din care rezultă:

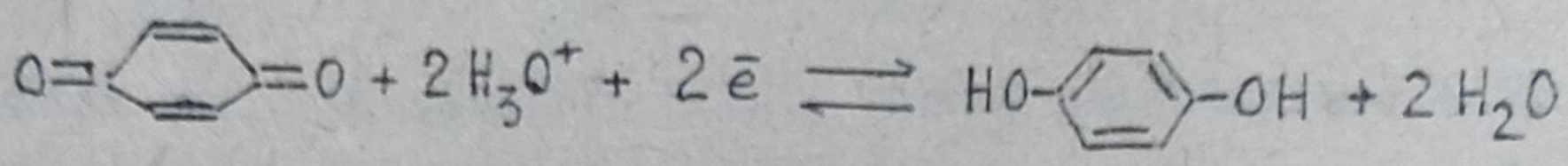
$$pH_x = \frac{E - \varepsilon_{ref}}{0,05918} \quad (\text{la } 25^0C).$$

b.- <u>Determinarea pH-ului cu electrodul de chinhidronă</u>

Folosirea electrodului de hidrogen este limitată de substanţele susceptibile de reducere, asupra cărora H_2, în prezenţa platinei-platinate, ar avea o acţiune reducătoare foarte energică, ceea ce ar duce la modificarea stării ionice şi implicit a pH-ului.

Electrodul cu chinhidronă poate fi considerat ca un electrod de hidrogen aflat la presiune foarte scăzută şi, prin urmare, acţiunea lui reducătoare este neglijabilă. Electrodul de chinhidronă are un potenţial constant, care se stabileşte foarte rapid şi este reproductibil. Chinhidrona este un amestec, în

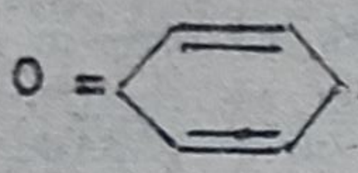
părţi egale, de chinonă şi hidrochinonă care, în soluţie apoasă, în prezenţa ionilor de H_3O^+, este supus unei reacţii de echilibru:



Dacă se alcătuieşte lanţul electrochimic:

(+) Pt, (Q + QH_2) / soluţie pH_x / KCl_{aq} / Hg_2Cl_2 , Hg (-)
(sol.sat.)

(Q = chinonă ; QH_2 = hidrochinonă), reacţia totală din pilă va fi:



$$+ 2H_2O + \left[Hg_2Cl_2\right]$$

T.e.m. a elementului galvanic va fi:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{QH_2}}{a_Q \cdot a^2_{H_3O^+} \cdot a^2_{Cl^-}} + \sum \varepsilon_j \quad (V.135)$$

Raportul a_{QH_2} / a_Q poate fi considerat egal cu unitatea iar iar a_{Cl^-} şi $\sum \varepsilon_j$ (suma potenţialelor lichid-lichid) pot intra în valoarea constantei E', astfel încît din relaţia (V.135) rezultă:

$$pH = \frac{E' - E}{0,05918} \quad (la\ 25^oC)$$

Schema instalaţiei experimentale pentru determinarea pH-ului este redată în figura (V.17).

Se foloseşte un electrod de platină lucioasă imersat în soluţia de cercetat (cu pH_x), în care s-au adăugat cîteva centigrame de chinhidronă pură. Variaţia t.e.m. cu pH-ul este liniară în intervalul de pH: 2-8, liniaritate care poate fi verificată folosind cîteva soluţii cu pH cunoscut (soluţii tampon).

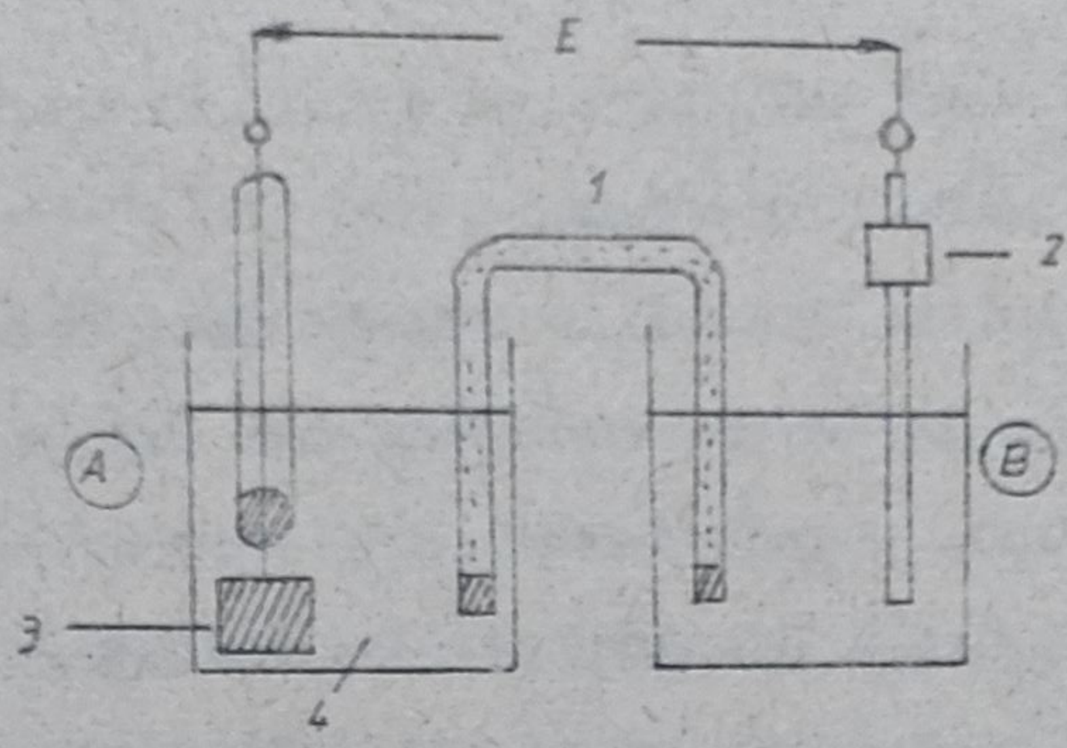


Fig.V.17: Schema instalaţiei determinării pH-ului cu electrodul de chinhidronă.

(A)- electrodul de chinhidronă; (B)- electrodul de calomel saturat (E.C.S.); 1=puntea de sare; 2=electrodul de calomel saturat; 3=electrodul indicator, din platină lucioasă; 4=soluţia cu pH_x şi cristale din chinhidronă.

Utilizarea electrodului din chinhidronă pentru determinarea pH-ului unei soluţii necunoscute este limitată de mediile puternic oxidante sau puternic reducătoare, din cauza reacţiilor secundare la care este implicată chinhidrona şi care produc o modificare pronunţată a potenţialului electrodului. Alte surse de erori, specifice acestui electrod, sînt datorate prezenţei proteinelor în soluţiile de cercetat ("eroarea proteică"), sau prezenţei unor cantităţi mari de săruri ("eroarea de sare").

c).- Determinarea pH-ului cu electrodul de sticlă

Electrodul de sticlă se poate utiliza pe o gamă largă de valori ale pH-ului (1-12), înlocuind cu succes electrodul de hidrogen şi electrodul de chinhidronă, care prezintă unele limitări în utilizare şi manipulare. Funcţionarea electrodului de sticlă se bazează pe "efectul de membrană" exercitat de membrana subţire de sticlă (specială) din care este confecţionat

şi care separă două soluţii care diferă între ele prin activităţile ionilor de hidrogen.

Potenţialul membranei de sticlă este deosebit de sensibil la modificările de pH. Dacă una din soluţii este menţinută la un pH constant, atunci valorile potenţialului de membrană constituie o măsură a pH-ului celeilalte soluţii. In legătură cu funcţionarea electrodului de sticlă s-au formulat mai multe teorii, unele bazate pe fenomenul de adsorbţie, altele bazate pe fenomenul de schimb ionic.

Două soluţii ionice diferite, separate printr-o membrană schimbătoare de ioni - cum ar fi membrana de sticlă, vor determina la interfeţele cu membrana un aşa-zis "potenţial de membrană", $\Delta \Phi_m$ (conform fig. V.18), definit prin relaţia:

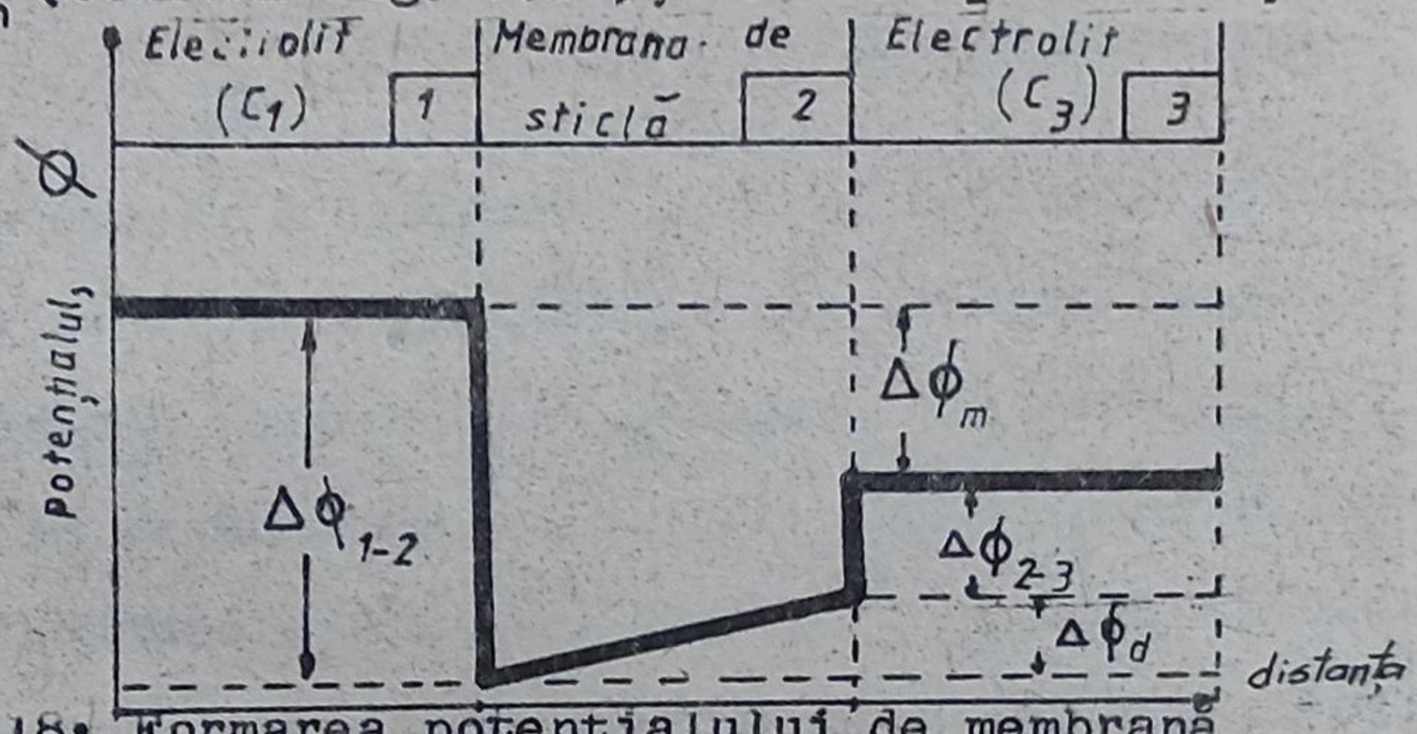


Fig. V.18: Formarea potenţialului de membrană într-un electrod de sticlă.

$$\Delta \Phi_m = \Delta \Phi_{1-2} + \Delta \Phi_d + \Delta \Phi_{2-3} \qquad (V.136)$$

în care: $\Delta \Phi_{1-2}$ = potenţialul interfazei dintre soluţia ionică C_1 şi membrană; $\Delta \Phi_{2-3}$ = potenţialul interfazei dintre soluţia ionică C_3 şi membrană; $\Delta \Phi_d$ = potenţialul de difuzie.

Potenţialul de membrană, reprezentat ca o sumă de potenţiale de interfază, conţinînd şi potenţialul de difuzie $\Delta \Phi_d$, nu este un potenţial de echilibru. Dacă concentraţiile ionice

C_1 şi C_3 sînt mici în comparaţie cu concentraţia C_2 (concentraţia ionului fix din membrană), atunci termenul $\Delta\Phi_d$ din suma (V.136) devine neglijabil iar potenţialul de membrană va depinde numai de potenţialele $\Delta\Phi_{1-2}$ şi $\Delta\Phi_{2-3}$ şi va fi un potenţial de echilibru. Dacă $C_2 << C_1; C_3$, potenţialul Donnan devine neglijabil iar potenţialul total va fi un potenţial de difuzie pur.

Pentru electrodul de sticlă:

$$\Delta\Phi_m = \Phi_i - \Phi_e = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(i)}}{a_{H^+(e)}} \qquad (V.137)$$

în care Φ_i = potenţialul la interfaza interioară a membranei; Φ_e = potenţialul la interfaza exterioară; $a_{H^+_{(i)}}$, $a_{H^+_{(e)}}$ = activitatea ionului de hidrogen în soluţia internă, respectiv externă a electrodului de sticlă.

Notînd acum $\Delta\Phi_m$ prin $\mathcal{E}_m$, se obţine:

$$\mathcal{E}_m = K\frac{RT}{F} \log a_{H^+_{(i)}} - K\frac{RT}{F} \log a_{H^+_{(e)}} \qquad (V.138)$$

de unde:

$$pH_e = pH_i + \frac{\mathcal{E}_m}{K\frac{RT}{F}} \qquad (V.139)$$

Se observă $\mathcal{E}_m$ este o funcţie liniară de pH_e, dacă pH_i este menţinut constant.

Nu orice sort de sticlă este bun pentru confecţionarea electrozilor; în acest scop s-au elaborat sorturi speciale, cu o anumită compoziţie chimică, prezentînd performanţe specifice fiecărui sort.

Cîteva tipuri de sticlă sînt prezentate în tabelul (V.11)

Formele constructive ale electrozilor de sticlă sînt foarte variate; cei mai obişnuiţi fiind de formă sferică, cu

pereţi foarte subţiri (0,2-0,3 mm).

Tabelul V.11:

Cîteva compoziţii ale unor sorturi de sticlă folosită pentru electrozi de sticlă.

Tipul de sticlă	Compoziţia	Rezistenţa(MΩ)
Corning 015	$Na_2O;CaO;SiO_2$	90
Ingold U.N.	Li_2O ; SiO_2	30
Electronic instr. G.H.S.	$Li_2O;Cs_2O$, SiO_2	200
Duran alcacid	$Li_2O;BaO;SiO_2$	200

In interiorul bulei se introduce o soluţie "internă", de regulă acidă. Electrodul se imersează apoi în soluţia cu pH_x (soluţia externă). In electrodul de sticlă de găseşte incorporat un "electrod de contact" - de regulă un electrod argint-clorură de argint - iar în exterior se foloseşte un electrod de referinţă (de regulă E.C.S.), conform fig.(V.19).

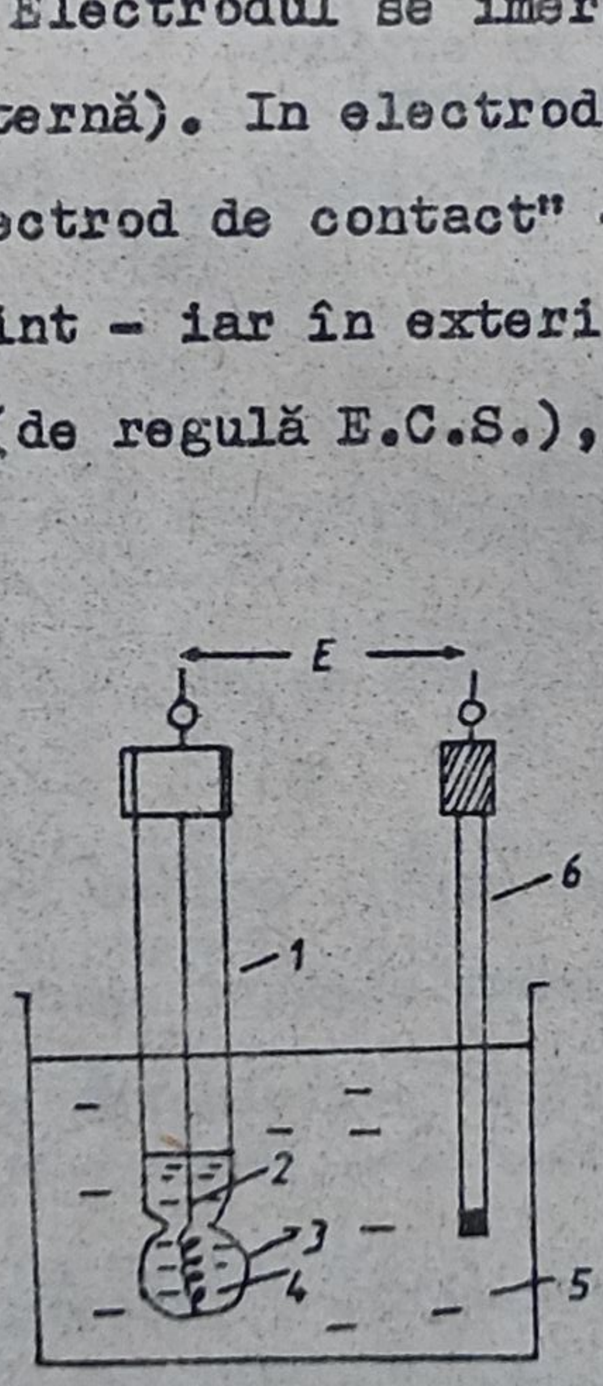


Fig. V.19: Măsurarea pH_x cu electrodul de sticlă.
1-electrodul de sticlă; 2-electrodul de argint-clorură de argint; 3-membrana sensibilă a electrodului; 4-soluţia internă, cu pH_i; 5-soluţia externă, cu pH_x; 6-electrodul de referinţă, E.C.S.

Membrana de sticlă prezintă rezistenţe electrice foarte mari, de ordinul MΩ (20-200 MΩ), astfel că măsurarea potenţialului $\mathcal{E}_m$ nu se poate efectua decît cu voltmetre electronice, cu rezistenţe de intrare foarte mari (10^{10}-10^{13} MΩ). Măsurarea pH-ului se face prin citire directă, după ce aparatul de măsură a fost etalonat cu ajutorul a două soluţii standard, cu pH-uri cunoscute. In prealabil, pentru o determinare corectă a pH-ului se procedează la compensarea potenţialului de de asimetrie şi a funcţiei de electrod (panta). Măsurarea pH-ului se mai poate efectua şi cu ajutorul unei curbe de etalonare, folosind 4-6 soluţii standard. In cazul unei proceduri corecte în determinarea experimentală a pH-ului, funcţia $\mathcal{E}_m = f(pH)$ trebuie să fie liniară.

Electrozii de sticlă sînt foarte utilizaţi în laboratoarele de electrochimie deoarece au o funcţionare simplă şi o manipulare comodă.

Durata lor de funcţionare nu este prea mare din cauza modificărilor de structură ale membranei sensibile de sticlă. Domeniul de pH în care se obţin rezultate bune este 1-10; se recomandă evitarea utilizării lor prelungite în medii puternic alcaline în care sticla membranei este destul de solubilă.

d.- <u>Electrozi cu oxizi metalici</u>

Aceşti electrozi sînt reversibili în raport cu ionii HO^- şi pot fi consideraţi ca electrozi de specia a II-a. Ei pot fi formaţi din metale care reacţionează cu apa formînd hidroxizi insolubili. Electrozii cu oxizi metalici funcţionează reversibil în raport cu ionii de hidrogen pe un domeniu de pH în care metalul electrodului nu este atacat de acizi. Exemple de electrozi cu oxizi: electrodul de stibiu, de bismut, de arsen, etc.

Cel mai utilizat electrod din această categorie este electrodul de stibiu, format dintr-un cilindru de stibiu metalic, turnat în aer, astfel ca suprafaţa lui să fie acoperită cu o peliculă de Sb_2O_3.

Cilindrul este parţial protejat de o carcasă izolatoare prevăzută cu o bucşă de conectare la circuitul de măsură. Capătul liber al electrodului (vezi figura V.20) se introduce în soluţia de cercetat.

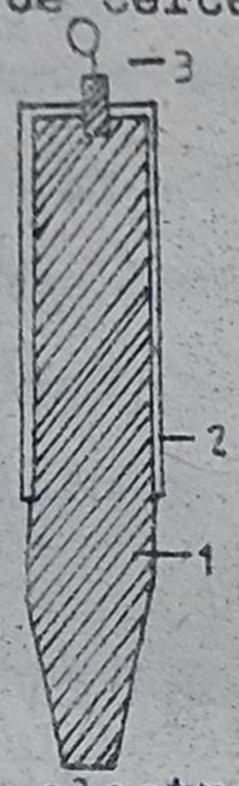


Fig. V.20: Electrodul de stibiu:
1-cilindrul de stibiu;
2-carcasă protecţie şi izolare;
3-bucşă de legătură cu circuitul de măsură.

Între electrodul de stibiu oxidat şi ionii HO^- din soluţia de cercetat se stabileşte un echilibru, exprimat prin:

$$Sb_2O_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 2Sb(OH)_3 \rightleftharpoons 2Sb^{3+} + 6HO^-$$

Potenţialul electrodului de stibiu depinde de concentraţia în ioni Sb^{3+}, deci:

$$\varepsilon_{Sb} = \varepsilon^{o}_{Sb} + \frac{RT}{3F} \ln a_{Sb^{3+}} \qquad (V.140)$$

Se scrie produsul de solubilitate a hidroxidului de Sb:

$$K_{Sb(OH)_3} = a_{Sb^{3+}} \cdot a^3_{HO^-}$$

şi produsul ionic al apei $K^3_{H_2O} = a^3_{HO^-} \cdot a^3_{H_3O^+}$; din aceste relaţii se extrage:

$$a_{Sb^{3+}} = \frac{K_{Sb(OH)_3}}{K_{H_2O}} \cdot a_{H_3O^+}$$, valoare care se substituie în (V.140) şi se obţine:

$$\varepsilon_{Sb} = \varepsilon^{o'}_{Sb} - \frac{2,303\ RT}{F}\ pH \qquad (V.141)$$

La o temperatură dată, potenţialul electrodului de stibiu este o funcţie liniară de pH-ul soluţiei, panta dreptei fiind egală cu 0,05918 V/pH, la 25°C. In realitate, procesul electrochimic care are loc pe electrod este mai complicat decît s-a propus mai înainte, deoarece, în afara oxidului Sb_2O_3, pe suprafaţa electrodului se formează şi alţi oxizi de Sb: SbO, Sb_2O, Sb_2O_5, în funcţie de cantitatea de oxigen din soluţie; implicit, echilibrul care se stabileşte între electrod şi soluţia de cercetat este mai complex. Potenţialul electrodului variază de la un electrod la altul din cauza compoziţiei diferite a stratului de oxizi; din acest motiv, folosirea electrodului de Sb implică o operaţie prealabilă de etalonare cu ajutorul unor soluţii tampon, cu pH cunoscut. Potenţialul, determinat experimental, corespunde aproximativ cu valoarea obţinută teoretic în domeniul pH = 2-9.

Ceilalţi electrozi cu oxizi au construcţia şi funcţionarea similară cu a electrodului de stibiu.

V.27.2.- Titrarea potenţiometrică

Acest tip de titrare poate fi utilizată în scopuri analitice dar şi pentru determinarea unor mărimi fizico-chimice, cum ar fi constanta de aciditate pentru un acid slab, constanta de hidroliză, etc. In titrarea potenţiometrică determinarea punctului de echivalenţă se face cu ajutorul variaţiei abrupte a potenţialului unui electrod indicator, convenabil ales. Potenţialul electrodului indicator variază în funcţie de concentraţia unei anumite specii ionice prezentă în soluţie; deci,

concomitent cu adăugarea treptată a reactivului de titrare are loc modificarea potenţialului electrodului indicator iar la echivalenţă această variaţie prezintă o comportare caracteristică: o creştere sau o scădere bruscă, o inflexiune,etc.

Potenţialul unui electrod indicator, imersat într-o soluţie ionică conţinînd cationii metalului, este dat de relaţia:

$$\mathcal{E}_i = \mathcal{E}_i^o + \frac{R\,T}{z\,F} \ln a_i \qquad (V.142)$$

Dacă prin adăugare de reactiv la soluţia iniţială se modifică activitatea ionilor de specie i, evident că se va modifica şi potenţialul $\mathcal{E}_i$. Pentru două adăugări succesive de reactiv vom avea:

$$\mathcal{E}_{i,1} = \mathcal{E}_i^o + \frac{RT}{zF} \ln a_{i,1} \quad \text{şi} \quad \mathcal{E}_{i,2} = \mathcal{E}_i^o + \frac{RT}{zF} \ln a_{i,2}$$

Variaţia de potenţial, $\Delta\mathcal{E}$, va fi dată de relaţia:

$$\Delta\mathcal{E} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{i,1}}{a_{i,2}}$$

La începutul titrării, între $a_{i,1}$ şi $a_{i,2}$ vor fi diferenţe mici de valoare, $\Delta\mathcal{E}$ fiind deasemenea mic. La punctul de echivalenţă, cînd $a_{i,1} \longrightarrow 0$, raportul $a_{i,1} / a_{i,2}$ tinde la infinit iar $\Delta\mathcal{E}$ devine foarte mare, înregistrîndu-se astfel un salt de potenţial pronunţat. Adăugînd soluţiei cercetate un exces de reactiv de titrare, variaţiile activităţilor $a_{i,1}$ şi $a_{i,2}$ vor deveni din nou foarte mici, astfel că şi $\Delta\mathcal{E}$ devine foarte mic. Reprezentată grafic, variaţia potenţialului în funcţie de volumul de reactiv consumat la titrare, apare ca în diagrama de pe fig.(V.21). Curba prezintă un punct de inflexiune a cărui abscisă corespunde volumului de echivalenţă ($V_{ech.}$).

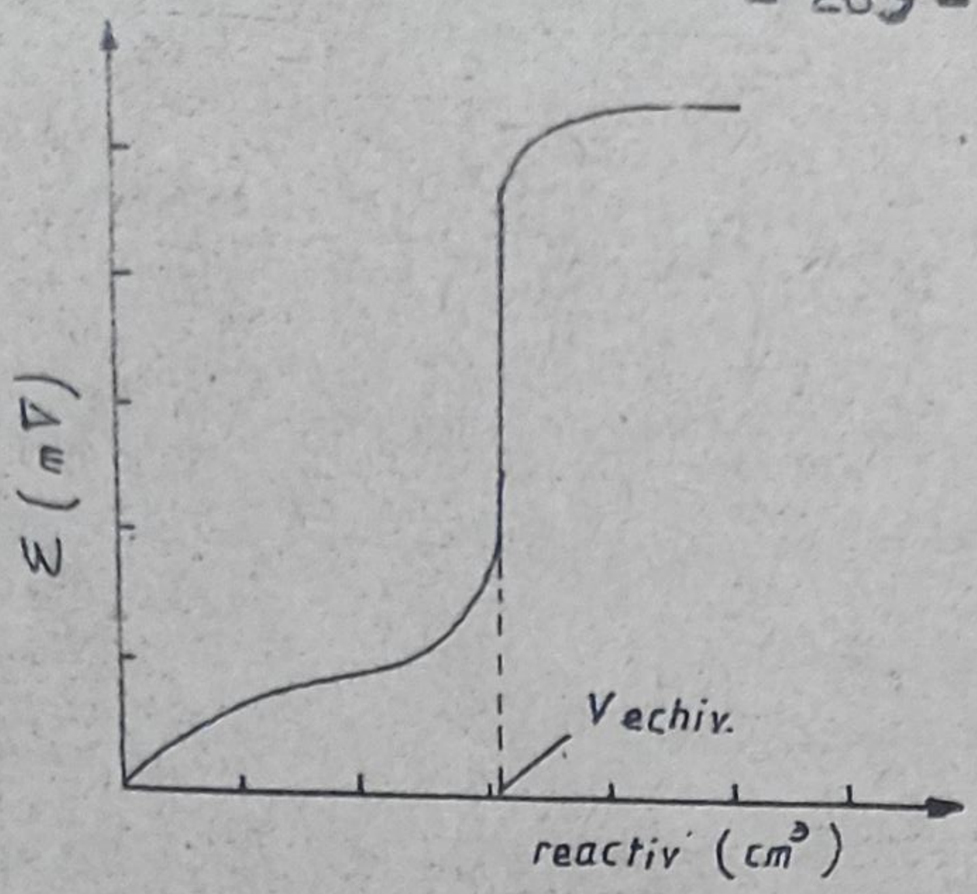


Fig.V.21: Curbă specifică în titrarea potenţiometrică.

Această variaţie a valorii potenţialului de electrod poate fi stabilită şi prin calcul. In cazul titrării unei soluţii de $AgNO_3$ cu o soluţie de KI, reacţia este:

$$AgNO_3 + KI \longrightarrow AgI + KNO_3$$

Folosind ca electrod indicator un electrod de argint, potenţialul acestuia va fi:

$$\mathcal{E}_{Ag} = \mathcal{E}^{o}_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}$$

Presupunînd că soluţia de $AgNO_3$ conţine m moli iar cea de iodură de potasiu x moli, iar solubilitatea precipitatului de de $AgNO_3$ este S, atunci pentru un anumit moment al titrării vom avea:

$$C_{Ag^+} = m - x + S, \text{ iar } C_{I^-} = S$$

Pentru valoarea potenţialului electrodului vom avea:

$$\mathcal{E}_{Ag} = \mathcal{E}^{o}_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln (m-x+S)$$

La echivalenţă, m=x, deci: $\mathcal{E}_{Ag} = \mathcal{E}^{o}_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln S$.

Dar, $K_S = a_{Ag^+}, a_{I^-} \approx (m-x+S)S$, iar pentru m = x se obţine:

$K_S = S^2$, deci la echivalenţă: $\mathcal{E}_{Ag} = \mathcal{E}^{o}_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln \sqrt{K_S}$.

După echivalenţă, $C_{I^-} = x-m+S$, iar $C_{Ag^+} = S$, deci:

$$\mathcal{E}_{Ag} = \mathcal{E}^{o}_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln S$$

In felul acesta putem calcula, punct cu punct, toate variaţiile potenţialului de electrod, $\mathcal{E}$, în funcţie de volumul de reacţiv ($\mathcal{E} = f(V_{reactiv})$).

Dispozitivul experimental este indicat în fig.(V.22) şi constă dintr-un vas de titrare (1) în care se introduce soluţia de analizat, un electrod de referinţă (2) (care poate fi E.C.S.) şi electrodul indicator (3). Pentru fiecare adăugare de reactiv (de regulă în porţiuni de 1 cm^3) se calculează potenţialul $\mathcal{E}$ al electrodului indicator; reprezentarea grafică a perechilor de valori(volum de reactiv + $\mathcal{E}$) permite trasarea curbei de titrare potenţiometrică (vezi V.20).

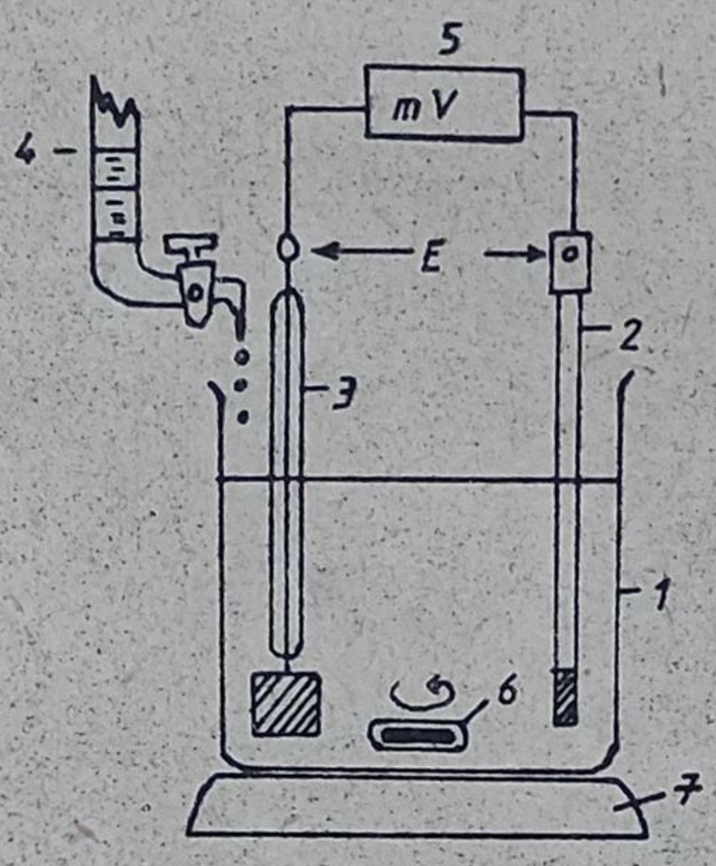


Fig. V.22: Instalaţie pentru titrarea potenţiometrică.
1-vas; 2-electrod referinţă(E.C.S.); 3-electrod indicator (electrod de sticlă,stibiu);4-biuretă;5-milivoltmetru electronic;6-bară de fier izolată;7-agitator magnetic.

Nu în toate cazurile curba de titrare prezintă o modificare atît de netă de potenţial, ci sînt cazuri în care punctul de inflexiune se determină cu o oarecare dificultate şi imprecizie. Pentru a se obţine un punct de inflexiune corect, în locul

curbei iniţiale $\mathcal{E}$ = f(Vol.reactiv), se construieşte derivata acesteia, $\frac{d\mathcal{E}}{dV_r} = f(V_r)$ (V_r = volumul de reactiv) sau derivata a doua $\Delta^2\mathcal{E} / \Delta V_r^2 = f(V_r)$ (conf.fig.V,23 a, b).

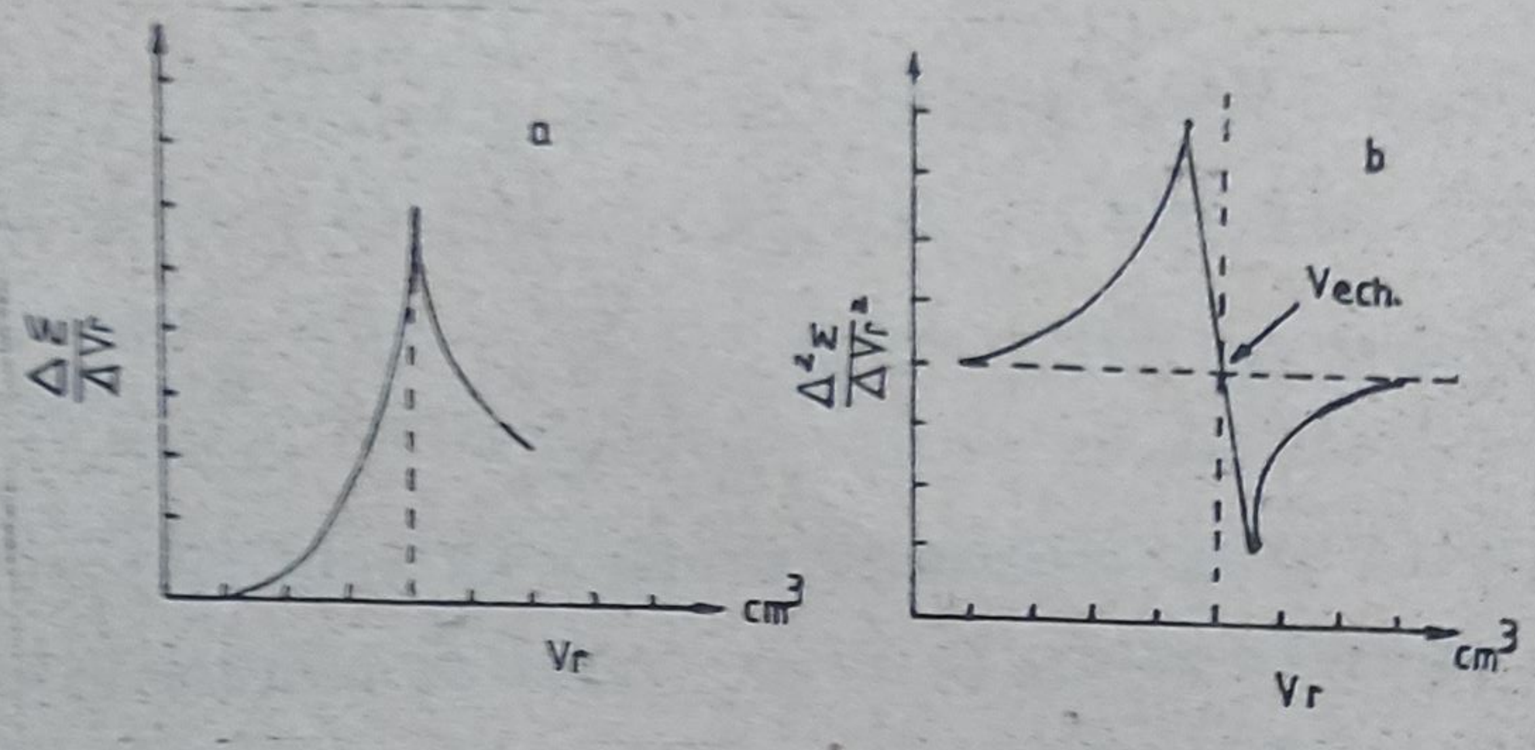


Fig. V.23: Curbe de titrare potenţiometrică

a) $d\mathcal{E} / dV_r = f(V_r)$;

b) $\Delta^2\mathcal{E} / \Delta V_r^2 = f(V_r)$.

In primul caz (Fig.V.23,a) se obţine o curbă cu un punct singular, bine precizat, corespunzînd punctului de inflexiune precis situat pe curba primară; în al doilea caz (Fig.V.23,b) punctul de echivalenţă se determină ceva mai dificil, prin intersectare.

Avantajul metodei de titrare potenţiometrică constă în faptul că este potrivită pentru automatizare, ceea ce face ca oricare din curbele de titrare (V.22 sau V.23 a,b) să fie înscrisă automat.

Determinarea constantei de aciditate a unui acid slab

In cazul reacţiilor de neutralizare se poate urmări variaţia pH-ului în funcţie de volumul de reactiv adăugat şi se obţine o curbă de titrare potenţiometrică de tipul (V.22). Considerînd acidul slab HA, acesta va disocia astfel:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \quad ,$$

cu o constantă de echilibru dată de relaţia:

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{H^-}}{a_{HA}} = a_{H^+} \cdot \frac{C_{A^-} \cdot \gamma_{A^-}}{C_{HA} \cdot \gamma_{HA}} \qquad (V.143)$$

Deoarece disocierea acidului HA este foarte slabă, $\gamma_{HA} \approx 1$, iar prin logaritmarea relaţiei (V.143) se obţine:

$$pK = pH - \log \frac{C_{A^-}}{C_{HA}} \qquad \text{Cînd } \frac{C_{A^-}}{C_{HA}} = 1 \text{ , } pK = pH$$

Efectuînd neutralizarea acidului HA prin titrare cu o bază şi măsurînd pH-ul, se obţine curba de titrare potenţiometrică din fig. (V.24).

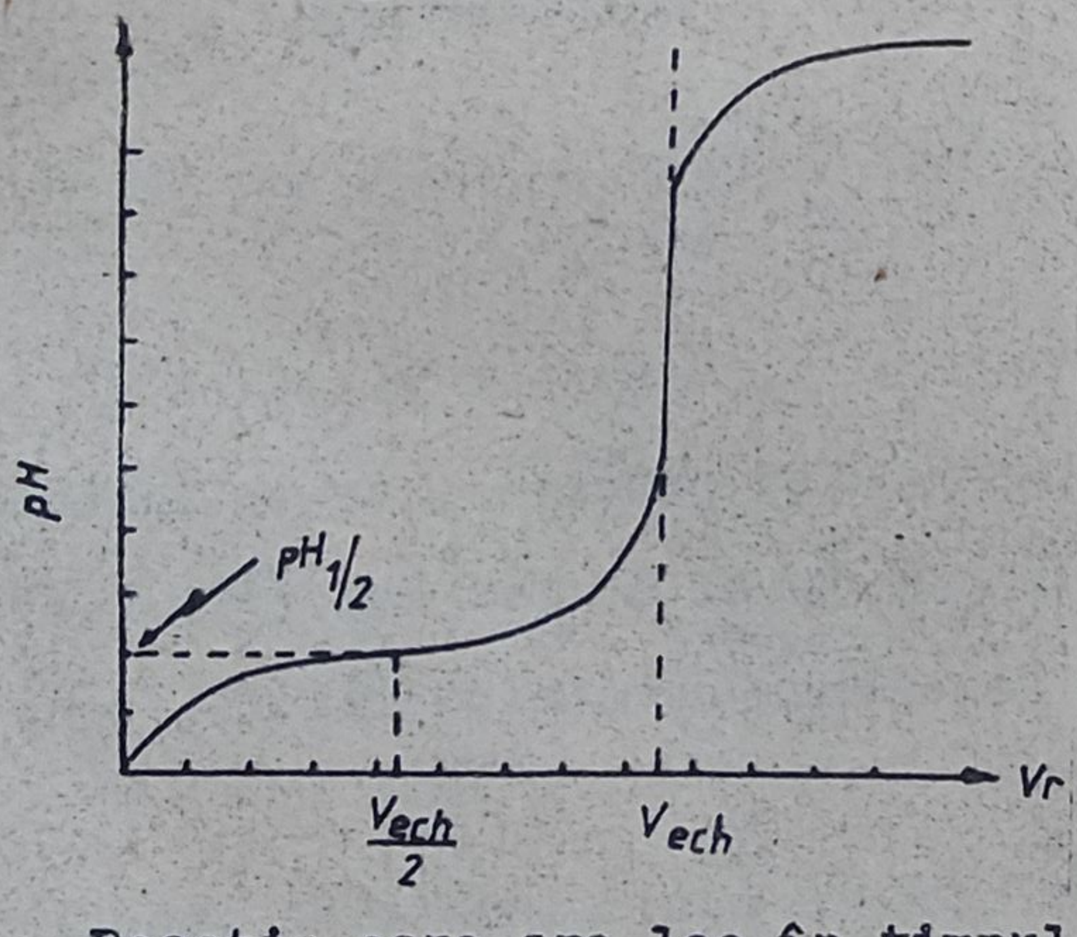


Fig. V.24:

Determinarea, prin titrare potenţiometrică a constantei de aciditate, K_a a unui acid slab, HA.

Reacţia care are loc în timpul titrării este:

$$\{H^+ + A^-\}_{\text{(acid)}} + \{B^+ + HO^-\}_{\text{(bază)}} \longrightarrow \{B^+ + A^-\}_{\text{(sare)}} + H_2O$$

Dacă pentru titrarea unui număr de a moli acid se formează b moli de sare, la un anume moment al titrării, înainte de echivalenţă, concentraţia anionului A^- va proveni în principal din sarea BA (puternic disociată) şi foarte puţin din acidul HA (puţin disociat), deci $C_{A^-} = \frac{b}{V}$ (V = volumul solu-

ției titrate). Concentrația acidului nedisociat va fi:

$C_{HA} = \frac{a - b}{V}$. Raportul $\frac{C_{A^-}}{C_{HA}} = \frac{b}{a - b} = 1$, de unde rezultă:

$b = \frac{1}{2} a$, deci $\frac{C_{A^-}}{C_{HA}} = 1$ la jumătatea titrării, deci

$pK_a = pH_{1/2}$.

Practic, de pe curba de titrare (V.24) se determină V_{ech}, apoi $\frac{1}{2} V_{echiv}$ și pH-ul corespunzător volumului la jumătatea titrării ($pH_{1/2}$), după care se calculează K_a:

$$K_a = 10^{- pH_{1/2}}$$

CAPITOLUL VI :

STRATUL DUBLU ELECTRIC SI FENOMENELE ELECTROCINETICE

VI.1.- Interfaza electrod-electrolit; stratul dublu electric

Denumirea de "strat dublu electric" se foloseşte de mult timp pentru a caracteriza repartizarea sarcinilor electrice şi a dipolilor solventului la interfaza metal-electrolit. Termenul sugerează o repartizare ordonată a sarcinilor electrice, asemănătoare celei care are loc pe armăturile unui condensator electric şi se foloseşte şi în prezent deşi astăzi se ştie că structura stratului dublu electric este mai complexă decît sugerează denumirea acestuia.

Armăturile stratului dublu electric sînt constituite, una, din metalul din care este confecţionat electrodul,cealaltă fiind soluţia din imediata vecinătate a metalului; armăturile sînt încărcate cu sarcini electrice de semn opus, în cantităţi echivalente. Excedentul de sarcini electrice, de un semn dat,pe metal se produce ca urmare a unei aglomerări, sau a unui deficit de electroni în regiunea interfazei metal-soluţie. In concordanţă cu teoria repartiţiei electronice în structura metalului, nu se poate imagina un gradient de concentraţie al electronilor în interiorul metalului, astfel că excesul sau deficitul de electroni se realizează la suprafaţa metalului. Studiile asupra structurii stratului dublu se referă numai la repartiţia şi aranjamentul

ionilor şi dipolilor solventului la interfaza metal-electrolit. Zona de interfază în care este localizat stratul dublu fiind de ordinul dimensiunilor particulelor care îl formează (ioni + molecule de solvent), nu există o tehnică care să permită observarea aranjamentului respectiv, de aceea metoda de studiu se bazează pe imaginarea unor modele posibile, care ar trebui să confere anumite proprietăţi şi anumite comportări în zona de interfază şi apoi, prin măsurări experimentale, să se constate în ce măsură modelul propus corespunde sau nu realităţii.

Una din mărimile folosite în acest scop este cunoscută sub denumirea de "exces de suprafaţă".

VI.1.1.- "Excesul de suprafaţă" - mărime caracteristică structurii stratului dublu electric

La imersarea unui metal într-o soluţie, la momentul t=0 concentraţia ionică este aceeaşi în toate punctele soluţiei. După un oarecare timp, forţele de interacţiune care acţionează la suprafaţa metalului vor determina modificarea concentratiei sarcinilor în vecinătatea suprafeţei metalului, precum şi pe o oarecare distanţă de aceasta, către interiorul soluţiei. Practic se va constata că în vecinătatea metalului are loc o sărăcire a soluţiei în anumiţi ioni, dar şi o creştere a concentraţiei în privinţa altor ioni; suprafaţa metalului va dobîndi fie un exces de sarcini pozitive, fie un exces de sarcini negative. Funcţia $C_i(x)$, care exprimă variaţia concentraţiei unei anumite specii de ioni i în funcţie de distanţa de la suprafaţa electrodului (spre interiorul soluţiei) va fi dată de relaţia:

$$C_i(x) = C'_i(x) - C_i^o \qquad (VI.1)$$

în care $C_i(x)$ este deplasarea concentraţiei speciei ionice i, în funcţie de distanţa X, către soluţie; $C'_i(X)$ este concentraţia reală a speciei ionice i la distanţa X de suprafaţa metalului; C_i^o este concentraţia speciei ionice i în volumul soluţiei.

Interfaza metal-electrolit începe acolo unde $C'_i(x)$ începe să difere de C_i^o (vezi fig.VI.1).

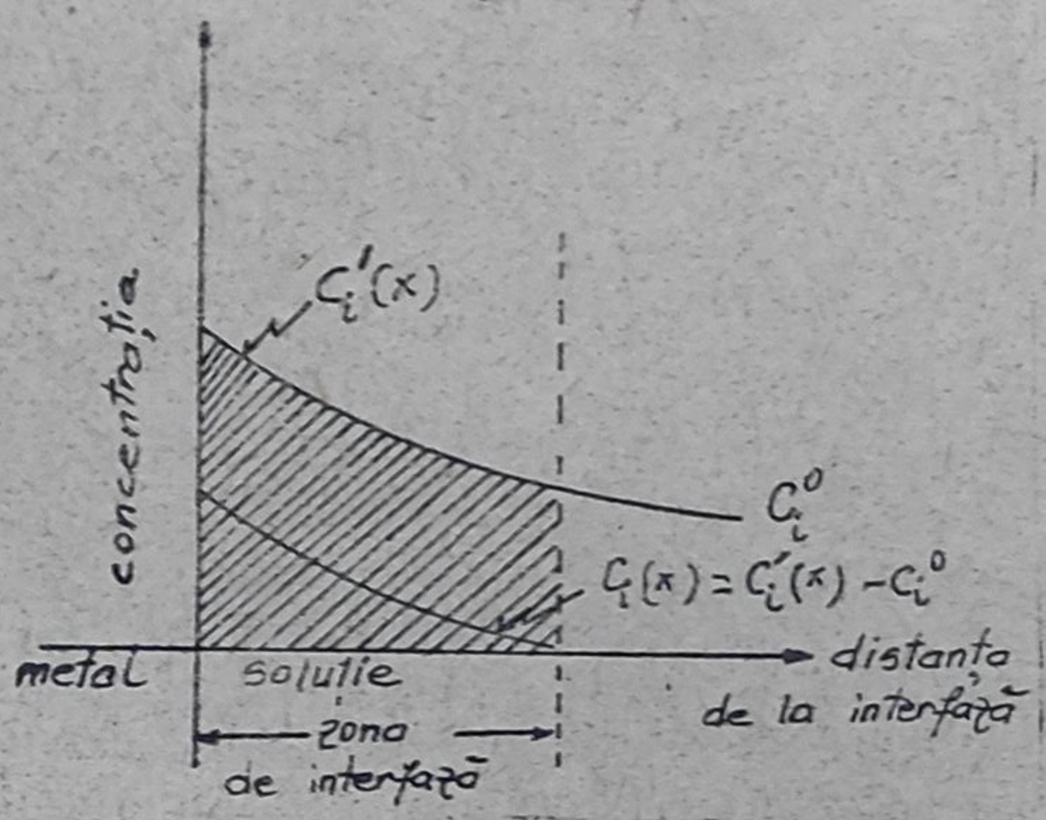


Fig.VI.1: Determinarea "exesului de suprafaţă" pe o diagramă conc. — distanţă.

Pentru o anumită specie ionică i avem:

$$\Gamma_i = \int_0^\infty C_i(x)\,dx \qquad (VI.2)$$

această integrală definită fiind cunoscută sub numele de "excesul de suprafaţă Gibbs"; Γ_i poate fi pozitiv sau negativ, după cum are loc o creştere, respectiv o scădere a concentraţiei speciei ionice i în zona interfazei. Din fig. (VI.1) se observă că "excesul de suprafaţă" este determinat de aria cuprinsă între curba (1) -reprezentînd variaţia perturbaţiei de concentraţie- şi axele de coordonate.

Deci:

$$\Gamma_i = \int_0^\infty C_i(x)\,dx = \frac{1}{A}\int_0^\infty C_i(x)\,dV = \frac{1}{A}\int_0^\infty [C_i'(x) - C_i^o]\,dV =$$

$$= \frac{1}{A}\int_0^\infty d(\Delta n_i) = \frac{n_i}{A} - \frac{n_i^o}{A} \qquad (VI.3)$$

în care: n_i = numărul de moli, de specia i, care se află în regiunea de interfază; n_i^o = numărul de moli, de specie i, care s-ar fi aflat în zona interfazei în lipsa stratului dublu electric; A = aria interfazei.

In practică,"excesul de suprafaţă" se calculează folosind curba (2), care reprezintă variaţia concentraţiei reale, $C_i(x)$, a speciei ionice i.

"Excesul de suprafaţă" poate fi determinat din datele oferite din curbele electrocapilare ce reprezintă variaţia tensiunii superficiale a mercurului în funcţie de potenţialul aplicat, dar poate fi calculat şi pe baza unor modele imaginate. Concordanţa dintre valorile calculate şi cele determinate pe cale experimentală verifică valabilitatea modelului ales.

VI.1.2.- Modele pentru stratul dublu-electric

A.- Modelul Helmholtz - Perrin - admite situarea întregului exces de sarcină într-un strat paralel cu suprafaţa electrodului metalic.

Interfaţa metal-soluţie, încărcată electric, este asemănătoare unui condensator plan-paralel, pe armăturile căruia se găsesc cele două feluri de sarcini electrice, în cantităţi strict echivalente.

Modelul Helmholtz-Perrin este reprezentat schematic în fig. VI.2, pe care este indicată repartizarea sarcinilor electrice atît pe suprafaţa metalului, cît şi în interiorul electrolitului, precum şi căderea de potenţial în secţiunea stratului dublu, în funcţie de distanţa faţă de suprafaţa electrodului.

Acest model simplificat nu corespunde realităţii şi poate fi admis numai ca o primă aproximare.

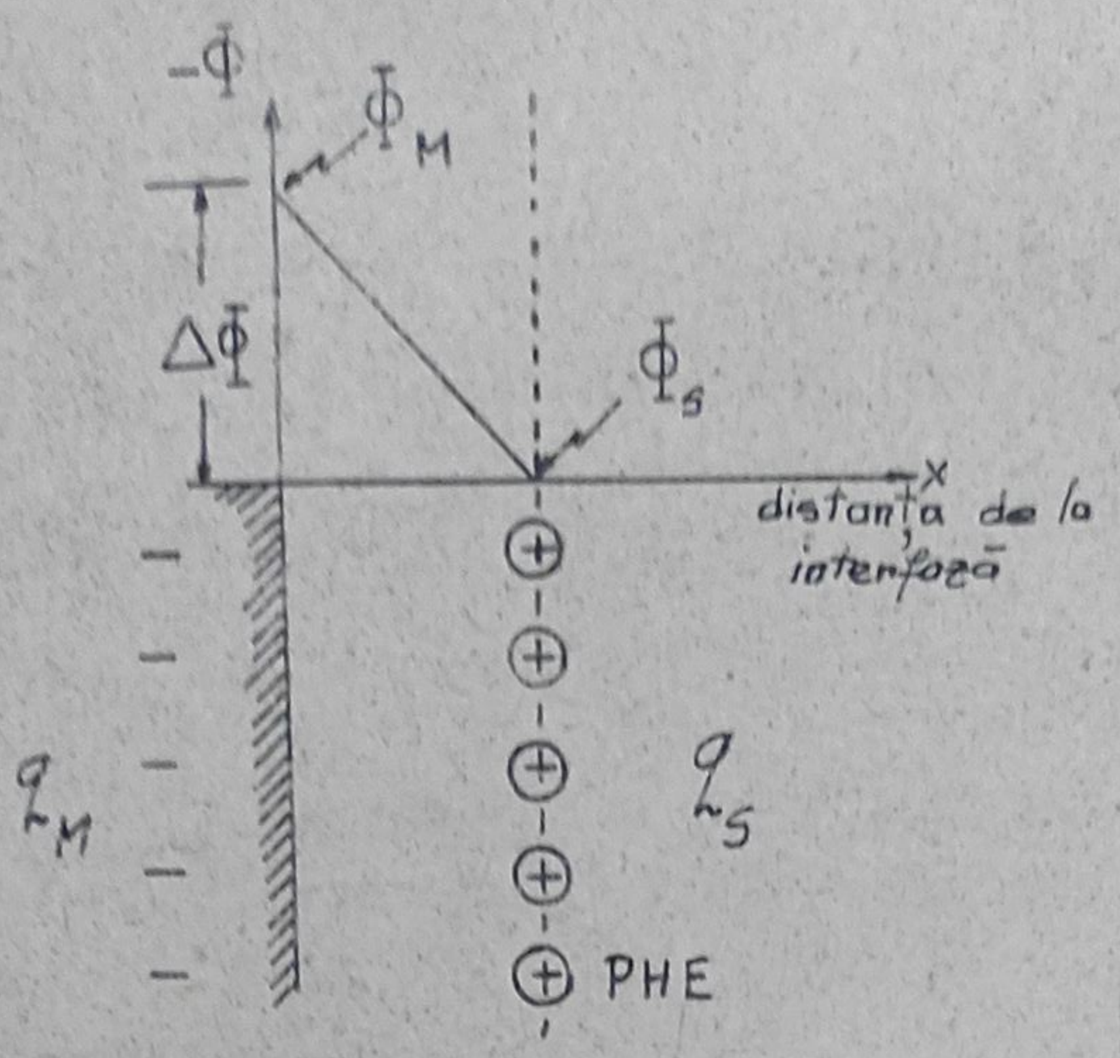


Fig. VI.2:

Distribuţia sarcinilor şi variaţia potenţialului în modelul Helmholtz-Perrin.

Calculele efectuate pe baza acestui model conduc la o expresie pentru σ (tensiunea superficială) care o prezintă ca pe o funcţie parabolică de tensiune. Curbele experimentale nu sînt riguros parabolice, ramurile lor fiind asimetrice.

B.- Modelul Guy - Chapman

Autorii acestui model atribuie stratului dublu electric o altă structură, luînd în considerare efectele exercitate de agitaţia termică şi de forţele de interacţiune electrostatice, sub forma unei distribuţii a densităţii de sarcină, distribuţie care scade progresiv cu cît creşte distanţa faţă de suprafaţa electrodului. Schematic, structura Guy-Chapman pentru stratul dublu-electric este redată în fig.VI.3.

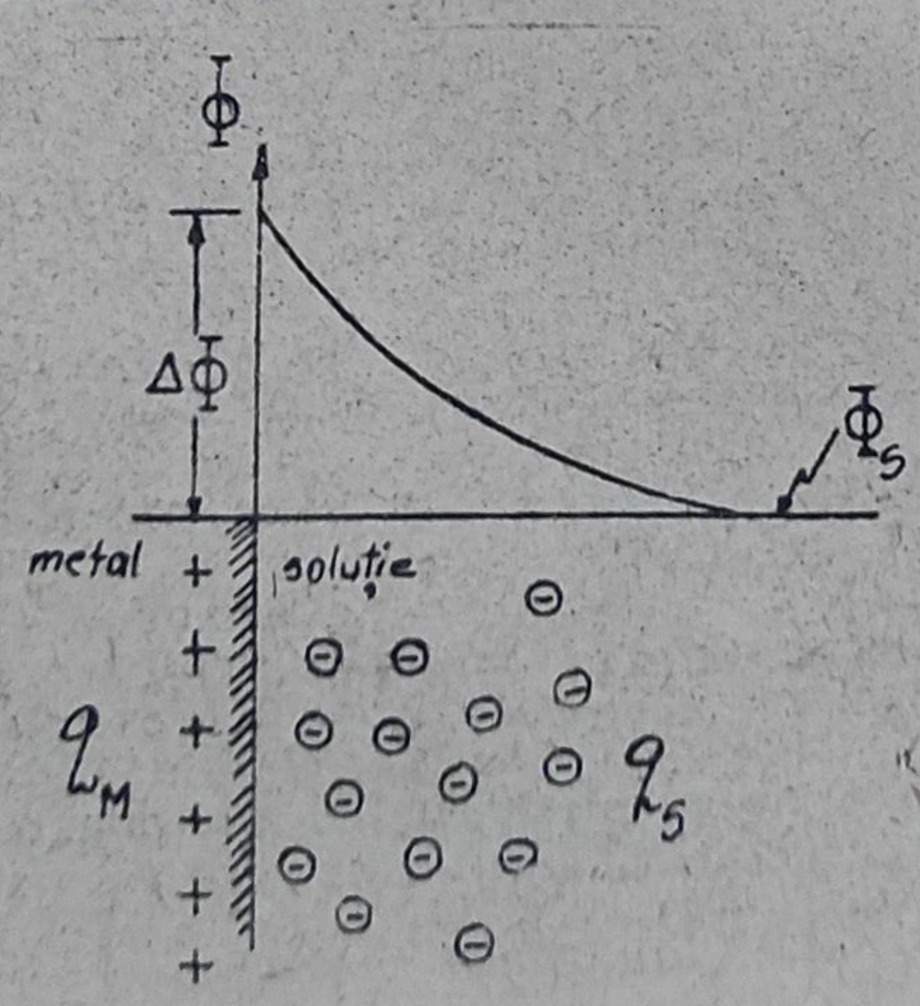


Fig. VI.3:

Distribuţia sarcinilor şi variaţia potenţialului în modelul Guy-Chapman.

Nici acest model nu este bine verificat de datele experimentale, dar presupune o repartizare mai puţin ordonată a ionilor decît o făcea modelul precedent.

C.- Modelul Stern

Sterm consideră că în sistemul electrod metalic-soluţie ionică, ionii nu se pot apropia de electrod decît pînă la o anumită distanţă, care constituie "apropierea maximă" (a) şi care determină în soluţie un plan, pe care ionii adoptă o poziţie relativ fixă, restul ionilor urmînd în interiorul soluţiei o"distribuţie difuză", afectată de agitaţia termică din soluţie, Această distribuţie a ionilor determină în soluţie două regiuni distincte:

I.- "dublul strat electric rigid" (sau "compact"),care corespunde structurii Helmholtz, cuprins între electrod şi planul apropierii maxime de electrod;

II.- "dublul strat electric difuz", care îşi are existenţa între planul apropierii maxime şi zona din interiorul soluţiei, în care concentraţia tuturor ionilor este aceeaşi. Schematic, modelul Stern este redat în fig. VI.4.

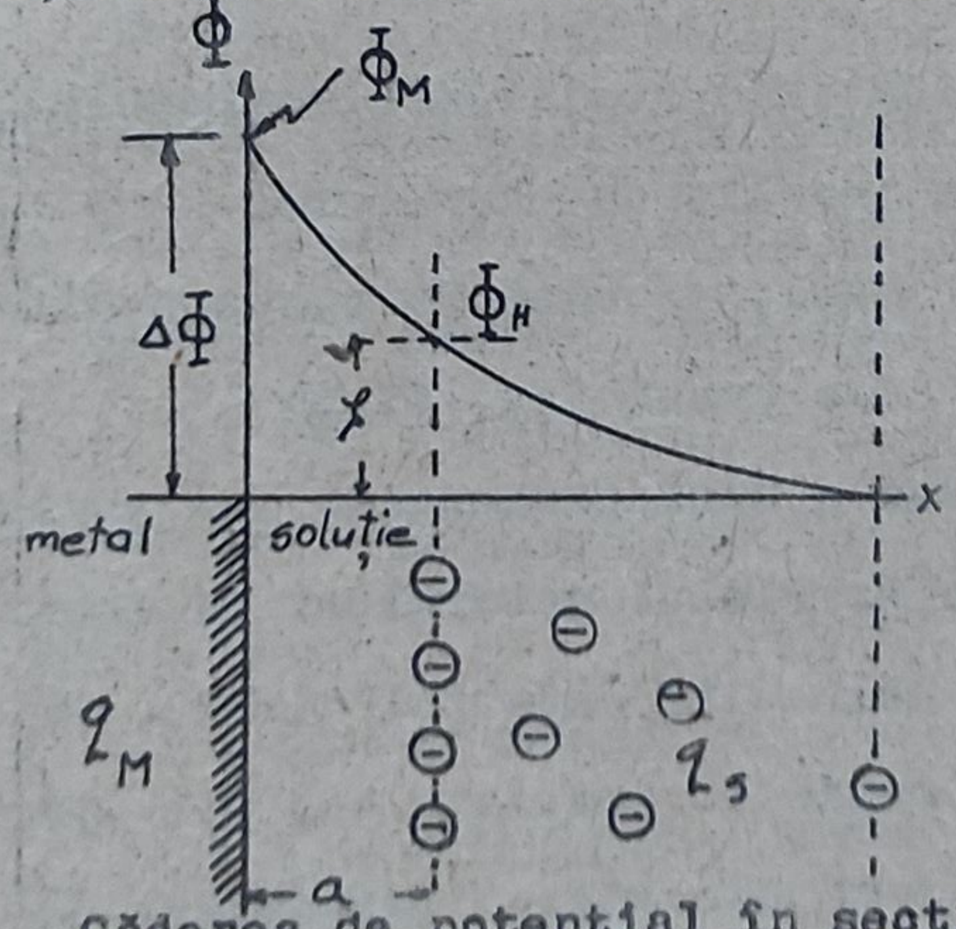


Fig. VI.4: Distribuţia sarcinilor şi variaţia potenţialului în modelul Stern.

Căderea de potenţial în secţiunea stratului dublu electric se împarte în două segmente: unul liniar (în stratul

dublu rigid) şi unul exponenţial (în stratul difuz).Primul segment, liniar, confirmă modelul Helmholtz, cel exponenţial confirmă modelul Chapman. Căderea de potenţial din stratul difuz este numită "potenţial electrocinetic" şi se notează cu ζ , de unde şi denumirea de "potenţial zeta" Potenţialul zeta devine important cînd se produce o deplasare relativă a celor două straturi, unul în raport cu celălalt, în care stratul rigid se deplasează solidar cu electrodul. Potenţialul zeta este localizat la zona de separare între stratul rigid şi cel difuz; acest potenţial este caracteristic sistemelor disperse (coloidale). Modelul Stern prezintă calcule în concordanţă satisfăcătoare cu determinările experimentale, astfel că acest model este cel mai aproapiat de starea reală.

Adsorbţia de contact

In descrierea structurii stratului dublu după modelul Stern nu s-a făcut nici o precizare asupra distanţei de apropiere maximă (a) pe care o pot realiza ionii.

In legătură cu acest aspect există două posibilităţi cu probabilităţi mai mari :

I:ionii hidrataţi să vină în apropierea electrodului, a cărui suprafaţă prezintă un înveliş de hidratare;

II:ionii,parţial deshidrataţi, să vină în contact direct cu suprafaţa electrodului metalic (vezi fig. VI.5)

In modelul Stern , aşa cum a fost prezentat, s-a admis, fără alte precizări, varianta I. Planul determinat de ionii hidrataţi reprezintă "planul Helmholtz exterior" (PHE). In cazul în care această configuraţie nu prezintă energia liberă cea mai scăzută, este posibilă deshidratarea parţială a ionilor şi contactul direct al acestora cu suprafaţa metaluiui,

după îndepărtarea dipolilor apei din acele locuri de contact.

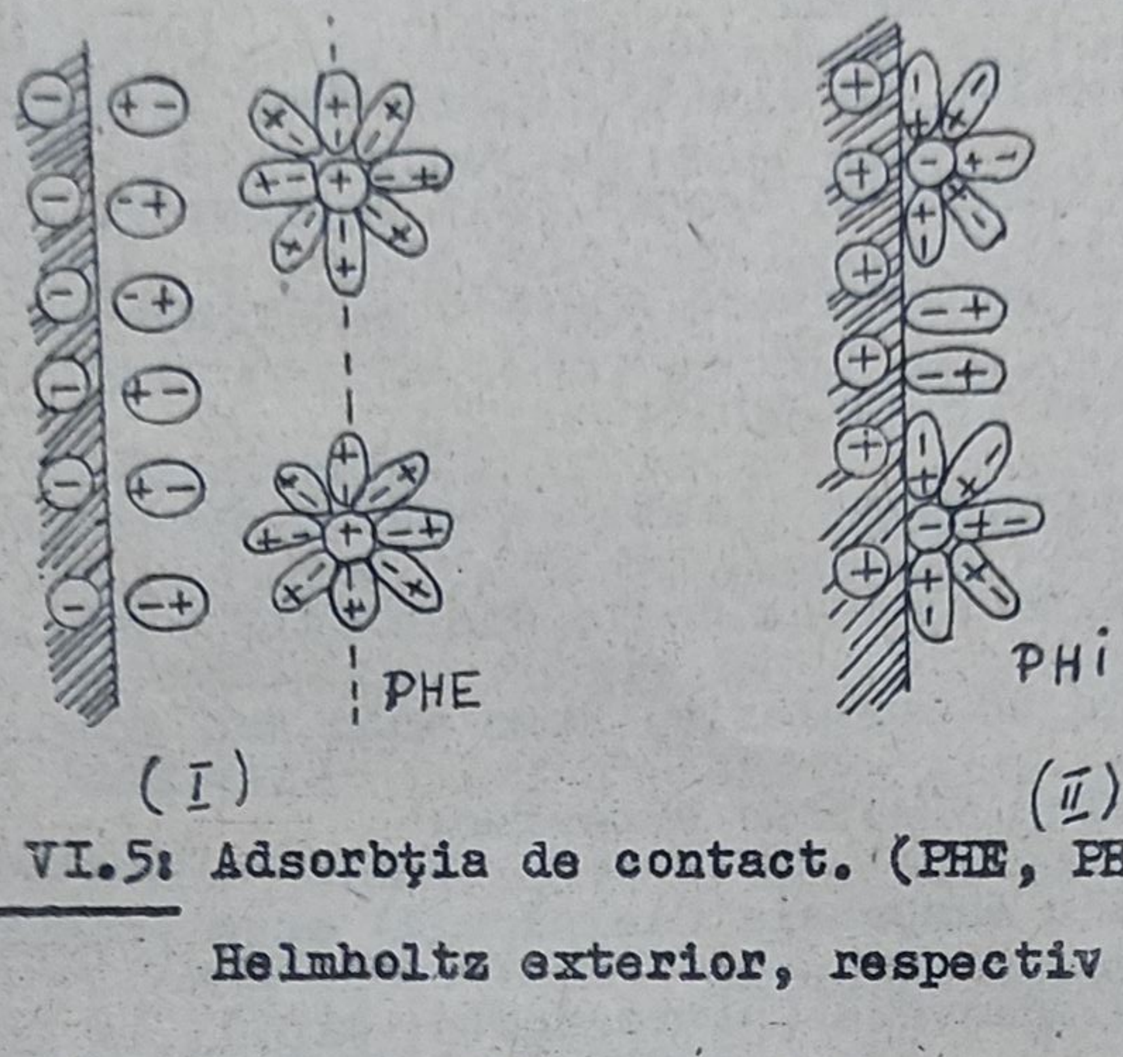


Fig. VI.5: Adsorbţia de contact. (PHE, PHI = plan Helmholtz exterior, respectiv interior).

Centrii"ionilor de contact" cu metalul reprezintă aşa-numitul "plan Helmholtz interior" (PHI).

In condiţii favorabile, determinate de sarcina şi semnul electrodului, ionii în marea lor majoritate pot realiza structura II, de adsorbţie de contact.

VI.2.- Fenomene electrocinetice

Stratul dublu electric format la interfaza dintre o fază solidă (de exemplu un coloid) şi faza lichidă stă la baza unor fenomene observate în mediile eterofazice de acest fel, numite în general "fenomene electrocinetice", care apar dacă se aplică sistemului un cîmp electric din exterior (electroosmoză, electroforeză) sau o forţă mecanică (potenţial de curgere).

In asemenea cazuri se deosebesc patru efecte:

a/.- Electroosmoza, în care faza solidă formează un sistem poros, cu capilare, care constituie faza fixă; dacă aceasta este permiabilă pentru lichid, atunci sub acţiunea

unui cîmp electric exterior, lichidul se deplasează în raport cu faza solidă fixă.

b/.- Fenomenul de electroosmoză este reversibil; dacă un lichid este forţat să treacă prin capilarele unei faze solide poroase, la interfază apare o diferenţă de potenţial numită "potenţial de curgere".

c/.- Electroforeza , care constă în deplasarea unor particule disperse într-un mediu dispergent (coloid sau alt tip de particule în suspensie) spre anod sau spre catod, sub acţiunea unui cîmp electric exterior.

d/.- Dacă o suspensie (coloidală) este pusă în mişcare printr-o metodă adecvată (ultrasunete, etc.), la interfază apare un salt de potenţial.

La baza acestor fenomene stă stratul dublu format la interfaza solid-lichid, implicit potenţialul ζ, potenţialul de membrană , care apar în condiţiile studiate la începutul acestui capitol.

VI.2.1.- Electroosmoza

Dacă la capetele unei capilare cu raza r, umplută cu soluţia unui electrolit (fig. VI.6) se aplică, prin intermediul a doi electrozi metalici, o diferenţă de potenţial, soluţia

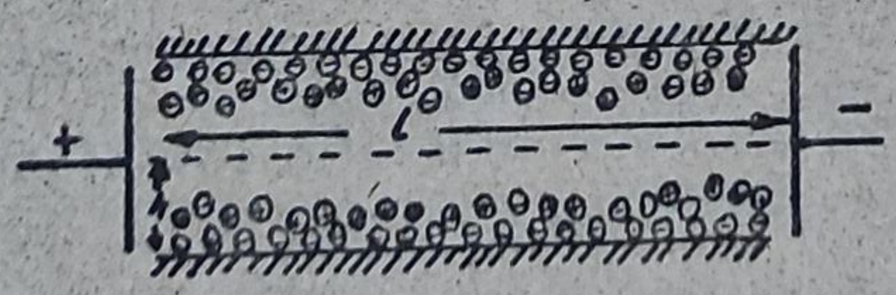


Fig.VI.6: Modelarea fenomenului de electroosmoză.

se pune în mişcare şi va curge într-o anumită direcţie, determinată de valorile permitivităţilor celor două faze în contact.

Faza cu permitivitatea cea mai mare se încarcă pozitiv iar în cealaltă fază se încarcă negativ. Dacă faza lichidă este apa, datorită permitivităţii ei mari, se va încărca pozitiv în raport cu o altă fază, cu permitivitate mai mică, astfel că în cele mai multe cazuri apa se va deplasa spre electrodul încărcat negativ.

Curgerea soluţiei poate fi apreciată ţinînd seama de distribuţia potenţialului în stratul dublu, conform modelului Devanathan. Deplasarea fazei lichide se face pe aşa numitul "plan de alunecare", care nu se află exact la limita stratului dublu, ci la o distanţă ceva mai mare; pe acest plan viteza de curgere este nulă (curgere laminară).

Experimental se constată că într-un tub în formă de U, în care s-a pus un strat de nisip şi apă, prin aplicarea unei diferenţe de potenţial cu ajutorul a doi electrozi, are loc o deplasare a nivelului apei. In una din ramuri apa se ridică iar în cealaltă, apa se coboară cu aceeaşi distanţă (fig.VI.7).

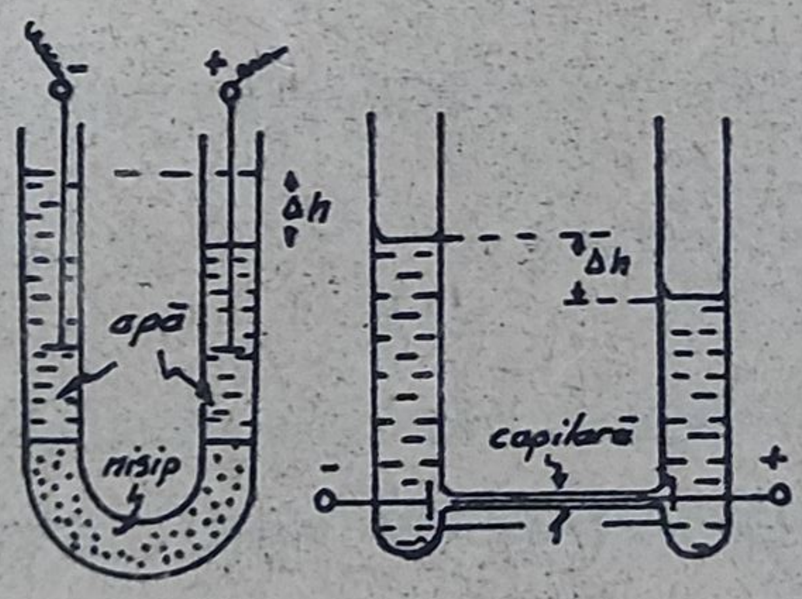


Fig.VI.7: Dispozitiv experimental pentru producerea electroosmozei.

Experienţa poate fi efectuată şi mai simplu dacă în locul nisipului se foloseşte un tub capilar cu raza r şi lungimea ℓ. Debitul lichidului prin capilară se poate determina atunci cînd raza r a capilarei este mult mai mare decît grosimea stratului difuz, d (cazul experimental) din ecuaţia curgerii laminare a lui Newton, după care forţa de frecare

este:

$$F = \frac{\eta S v}{d} \qquad (VI.4)$$

în care S este suprafaţa, v=viteza de deplasare a stratului aflat la distanţa d de suprafaţa fixă (perete) iar η este viscozitatea mediului.

Intr-un cîmp electric egal cu U/ℓ (în care ℓ este distanţa dintre electrozi, egală cu lungimea capilarei, iar U reprezintă diferenţa de potenţial aplicată), forţa care acţionează asupra stratului difuz va fi egală cu forţa de frecare:

$$\frac{\eta S v}{d} = \frac{s U \rho_s}{\ell} \qquad (VI.5)$$

în care $S \cdot \rho_s$ reprezintă sarcinile superficiale aflate la distanţa d de peretele solid.

Dar, potenţialul ζ poate fi exprimat şi în funcţie de densitatea superficială de sarcină, deci:

$$\zeta = \frac{4 \pi d}{\varepsilon} \cdot \rho_s \qquad (VI.6)$$

de unde rezultă, prin substituţie în relaţia (VI.5):

$$v = \frac{\varepsilon U \zeta}{4 \pi \eta \ell} \qquad (VI.7)$$

Viteza de curgere prin capilară este direct proporţională cu permitivitatea ε, cu intensitatea E a cîmpului aplicat, cu potenţialul zeta, şi invers proporţională cu viscozitatea lichidului şi cu lungimea capilarei.

Debitul lichidului care curge prin capilară datorită fenomenului de electroosmoză, este dat de produsul v.s (s fiind secţiunea capilarei), deci:

$$V = v \cdot s = \frac{\varepsilon s U \zeta}{4 \pi \eta l} \qquad (VI.8)$$

In cazul unei membrane poroase (care poate înlocui capilara), s reprezintă secţiunea utilă a membranei, iar l grosimea acesteia. In loc să se măsoare debitul lichidului scurs prin capilară se poate măsura presiunea hidrostatică determinată prin denivelarea lichidului din cele două ramuri ale vasului reprezentat în fig.(VI.8).

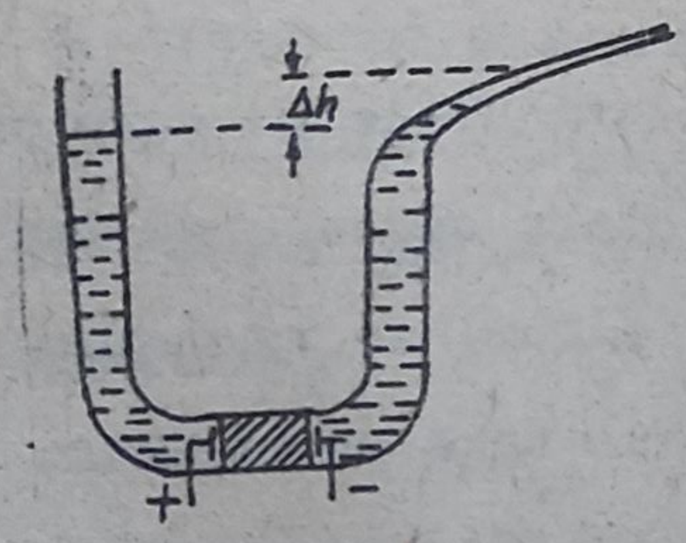


Fig.VI.8: Dispozitiv de electroosmoză cu membrană poroasă.

Considerînd curentul electric determinat de migrarea ionilor prin capilară, conform legii lui Ohm, avem:

$$I = \frac{U}{R} = \frac{E \cdot l}{R} = \gamma \pi r^2 E \qquad (VI.9)$$

din care, prin substituţie în relaţia (VI.8), rezultă:

$$V = \frac{\varepsilon \zeta I}{4 \pi \eta l \gamma} \qquad (VI.10)$$

Conform ecuaţiei lui Poisseuille,

$$V' = \frac{\Delta h \pi r^4}{8 \eta l} \qquad (VI.11)$$

dar cum $V=V'$, rezultă:

$$\Delta h = \frac{2 \varepsilon \zeta I}{\pi^2 r^4 \gamma} = \frac{2 \varepsilon \zeta E}{s} \qquad (VI.12)$$

VI.2.2.- Electroforeza

Fenomenul de electroforeză constă în deplasarea particulelor unei suspensii sau emulsii spre unul din electrozi, sub acţiunea unei diferenţe de potenţial. Acest fenomen a fost pus în evidenţă concomitent cu fenomenul de electroosmoză şi poate fi explicat prin existenţa stratului dublu electric de la interfaza dintre particulele coloidale şi mediul de dispersie.

Puse într-un cîmp electric, particulele în suspensie, avînd încărcare electrică se vor deplasa către unul din electrozi, în timp ce lichidul (stratul difuz) se va deplasa către celălalt electrod. Mişcarea celor două faze se produce, şi în acest caz, pe baza existenţei stratului de alunecare care delimitează stratul dublu electric dens şi adsorbit, de stratul difuz. Viteza de deplasare a particulelor va fi dată (pentru particule suficient de mari) de expresia stabilită în cazul electroosmozei (rel.VI.7). In acest caz însă, practic nemişcată este soluţia faţă de care se deplasează faza solidă (particulele încărcate electric).

Prin analogie cu viteza de migrare a ionilor, se poate defini o viteză electroforetică absolută u, egală cu viteza de deplasare a particulelor în cîmpul electric unitar.

In cîmpul U/l , viteza de deplasare a particulei va fi:

$$v = \frac{\varepsilon U \zeta}{4\pi\eta l} = u\frac{U}{l} \qquad (VI.13)$$

deci, viteza electroforetică dată de relaţia:

$$u = \frac{\varepsilon \zeta}{4\pi\eta}$$

care nu depinde de sarcina particulei, nici de dimensiunile

acesteia, dar prin potenţialul zeta (ζ) depinde de tăria ionică a soluţiei şi de fenomenul de adsorbţie. Viteza electroforetică absolută îşi poate schimba semnul concomitent cu potenţialul ζ, dacă în mediul dispers se adaugă anumiţi electroliţi sau, prin modificarea concentraţiei sistemului.

Studiul cantitativ al electroforezei se poate face prin două metode: metoda macroscopică şi metoda microscopică.

Prima este destul de utilizabilă şi constă în observarea vitezei de deplasare a suprafeţei de separare dintre sistemul dispers şi un lichid secundar. Aparatul folosit este asemănător celui folosit pentru determinarea mobilităţii ionilor (vezi fig. VI.9).

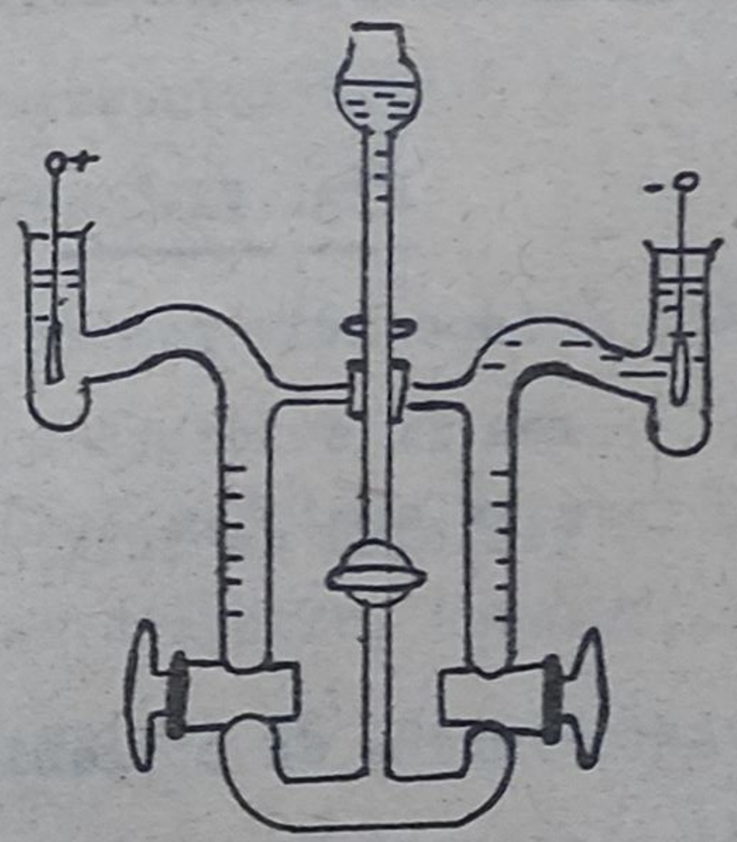


Fig. VI.9: Dispozitiv pentru studierea macroscopică a fenomenului de electroforeză.

Pentru a se evita polarizarea electrozilor, schimbarea sarcinii şi coagularea sistemului pe electrozi, precum şi alte procese secundare, electrozii nu se introduc direct în sistemul dispers studiat ci într-un lichid pus în contact cu sistemul dispers.

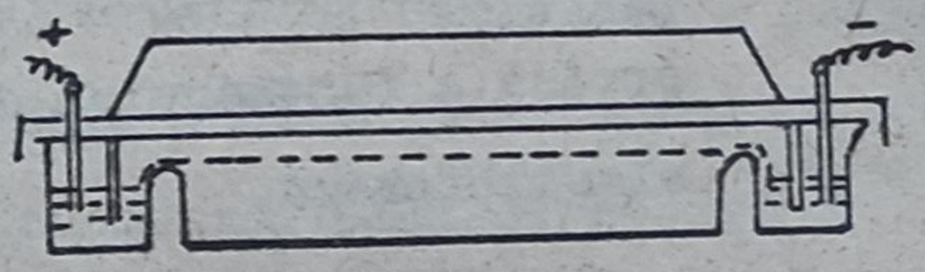
Metoda microscopică constă în observarea deplasării particulelor disperse cu ajutorul unui ultramiscroscop, care da-

torită sistemului de iluminare, permite observarea particulelor ca niște puncte luminoase pe fondul întunecat al cîmpului microscopului. În acest fel, deplasarea particulelor poate fi determinată cu mare exactitate.

VI.2.3.- Potențialul de curgere

Formarea potențialului de curgere este un fenomen invers electroosmozei; dacă un lichid este pus în mișcare printr-o diafragmă (sau capilară) sub acțiunea unei presiuni exterioare, la capetele membranei (capilarei) ia naștere o diferență de potențial numită "potențial de curgere". Acesta poate fi pus în evidență cu ajutorul dispozitivului reprezentat în fig. (VI.10).

Fig. VI.10:



Dispozitiv pentru punerea în evidență a potențialului de curgere.

Dacă lichidul din spațiul A este împins cu o presiune p prin tubul capilar C, între cei doi electrozi E_1 și E_2 apare o diferență de potențial $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = E_c$.

La limita de separare solid-lichid din capilară se formează stratul dublu electric, obținîndu-se un condensator cilindric.

Deplasarea lichidului prin capilară va determina apariția potențialului electrocinetic ζ, între planul de alunecare și volumul soluției.

Ionii aflați în stratul mobil al stratului dublu electric

vor fi antrenaţi în direcţia mişcării lichidului, deplasînd concomitent şi sarcina electrică corespunzătoare. Ca rezultat al transportului de ioni cu stratul mobil, la celălalt electrod vor rămîne în exces ionii de semn contrar, astfel că între cei doi electrozi apare o diferenţă de potenţial E_c.

Viteza cu care lichidul curge prin capilară variază cu distanţa de la centrul tubului. Conform ecuaţiei lui Poisseuille viteza va fi:

$$v = \frac{p\,(r^2 - x^2)}{4\,\eta\,\ell} \qquad \text{(VI.14)}$$

(r = raza capilarei; ℓ = lungimea capilarei).

Partea mobilă a stratului dublu electric se află la distanţa (r - d) de centrul capilarei, în care d reprezintă grosimea stratului dublu. Cu aceste precizări, viteza v este dată de relaţia:

$$v = \frac{p(r^2 - (r - d)^2)}{4\,\eta\,\ell} \qquad \text{(VI.15)}$$

Dacă grosimea stratului dublu este foarte mică în comparaţie cu diametrul tubului, atunci d^2 poate fi neglijat faţă de rd, astfel că relaţia (VI.15) se reduce la:

$$v = \frac{p\,r\,d}{2\,\eta\,\ell} \qquad \text{(VI.16)}$$

Intensitatea curentului prin tub va fi:

$$I = 2\,\pi\,r\,v\,\rho_s \qquad \text{(VI.17)}$$

în care $2\,\pi\,r\,v$ reprezintă mărimea suprafeţei stratului dublu electric ce trece prin secţiunea transversală a tubului, în unitatea de timp, iar ρ_s este densitatea sarcinilor electrice pe cm^2. Prin substituţie cu v din relaţia (VI.16), rezultă:

$$I = \frac{p\,\pi\,r^2\,\rho_s\,d}{\eta\,l} \qquad \text{(VI.18)}$$

Rezistenţa lichidului din capilară este: $R = \frac{l}{\pi\,r^2\,\gamma}$,

iar potenţialul de curgere sub acţiunea presiunii p va fi:

$$E_c = I\,R = \frac{p\,\pi\,r^2\,\rho_s\,d}{\eta\,l} \cdot \frac{l}{\pi\,r^2\,\gamma} = \frac{p\,\rho_s\,d}{\eta\,\gamma} \qquad \text{(VI.19)}$$

Dar, $\zeta = \frac{4\,\pi\,d\,\rho_s}{\varepsilon}$, de unde $\rho_s = \frac{\zeta\,\varepsilon}{4\,\pi\,d}$ şi prin substituire în relaţia (VI.19) se obţine:

$$E_c = \frac{\zeta\,\varepsilon\,p}{4\,\pi\,\eta\,\gamma} \qquad \text{(VI.20)}$$

relaţie care arată că potenţialul de curgere, E_c, este proporţional cu presiunea p, ceea ce se verifică experimental.

Dacă conductivitatea electrică γ, viscozitatea η şi permitivitatea ε sînt constante şi cunoscute, se poate măsura potenţialul electrocinetic prin măsurarea potenţialului de curgere, folosind relaţia (VI.20). Valorile obţinute sînt apropiate de cele determinate prin electroosmoză sau prin alte metode, cu condiţia ca diametrul capilarei să nu fie prea mic; dacă se folosesc membrane cu pori fini, se pot obţine erori din cauză că valoarea conductivităţii γ nu este aceeaşi în soluţie şi în porii membranei.

VI.2.4.- Potenţialul de sedimentare

Acest fenomen apare la inversarea fenomenului de electroforeză. Dacă o mulţime de particule se mişcă într-un mediu lichid, sub acţiunea unei forţe (gravitaţia), în sistem apare o diferenţă de potenţial care poate fi pusă în evidenţă cu ajutorul unui dispozitiv adecvat (fig. VI.11).

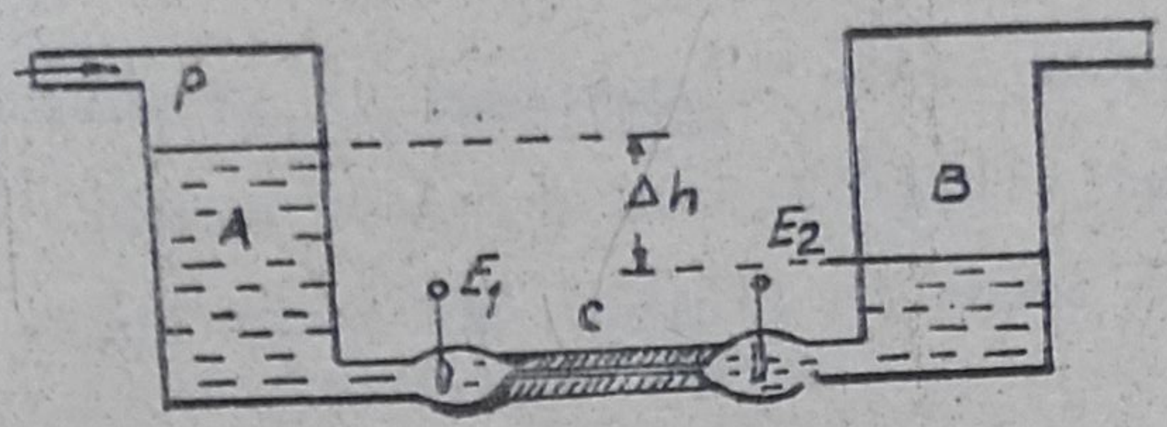


Fig. VI.11: Dispozitiv pentru punerea în evidenţă a potenţialului de sedimentare.

Fenomenul se explică tot pe baza existenţei stratului dublu electric format la interfaza fazei lichide cu faza solidă şi pe alunecarea determinată de curgerea particulelor încărcate electric faţă de stratul difuz. Efectul de apariţie a potenţialului de sedimentare este numit "efect Dorn".

VI.2.5.- Aplicaţii ale fenomenelor electrocinetice

Fenomenele electrocinetice au numeroase aplicaţii în cercetarea ştiinţifică cît şi tehnică. Astfel, printr-un proces complex de electroforeză şi electroosmoză se poate realiza purificarea (electroosmotică) a caolinului care, în stare naturală mai conţine şi alte corpuri străine, nisip, oxizi, etc.

Suspensiile fine de caolin se depun prin electroforeză pe un electrod rotitor din metal, suferind simultan şi o deshidratare parţială prin electroosmoză.

Tot prin electroosmoză se poate realiza presarea soluţiei de tananţi prin porii pieilor supuse tăbăcirii. Acelaşi fenomen stă la baza procedeului de deshidratare a diferitelor materiale ca turba, cleiul, argilele tehnice, silicagelul, etc.

Apa, care prezintă o permitivitate mare, se încarcă pozitiv iar particulele în suspensie se încarcă negativ, astfel încît aplicarea unui cîmp electric produce deplasarea celor două faze

în sensuri contrare.

Procedeul electroosmotic poate fi utilizat şi la purificarea apei folosind membrane convenabil alese, care permit trecerea apei dar împiedică trecerea ionilor sau altor substanţe.

O altă aplicaţie a electroforezei constă în separarea cauciucului din emulsiile de cauciuc, proces care se poate realiza pe un suport textil concomitent cu substanţele necesare vulcanizării, astfel încît separatul poate fi supus direct vulcanizării.

CAPITOLUL VII:

CINETICA PROCESELOR DE ELECTROD

VII.1.- Introducere

Procesele electrochimice au loc la interfaza conductor electronic (electrod) -conductor ionic (soluţia ionică). Astfel de procese,în desfăşurarea cărora sarcinile electrice traversează interfaza electrod-soluţie într-un sens sau altul, pot avea loc în două situaţii distincte:

(a).- sistemul electrod-soluţie ionică se găseşte în echilibru,

(b).- sistemul electrod-soluţie ionică este scos din starea de echilibru.

In primul caz, vitezele celor două procese chimice posibile -reducerea şi oxidarea- sînt egale; totalitatea sarcinilor care participă la transfer determină aşa-zisul "curent de schimb", iar la interfază apare un salt de potenţial -de echilibru- specific pentru electrozii în stare de funcţionare reversibilă, numit prin urmare "potenţial de echilibru" sau "potenţial reversibil" ($\mathcal{E}_{rev.}$).

Dacă sistemului electrochimic aflat în stare de echilibru i se aplică din exterior o tensiune electrică astfel ca electrodul să fie polarizat pozitiv sau negativ, atunci viteza unuia din procesele posibile (oxidarea sau reducerea) este mărită în detrimentul celeilalte (unul din procesele electrochimice -de exemplu oxidarea- este accelerat şi concomitent, celălalt proces este frînat).

In acest caz pozenţialul electrodului se deplasează de la

valoarea lui de echilibru $\mathcal{E}_{rev.}$ la o altă valoare, $\mathcal{E}_{i}$, numită şi "potenţial de electrod sub curent", deoarece, în acest caz, prin interfaza electrod-electrolit se va produce un transfer de masă şi de sarcină, ambele corespunzînd unei valori a curentului i, alta decît curentul de schimb i_o. In această stare, electrodul se numeşte " electrod polarizat"; iar fenomenele electrochimice care au loc pe un asemenea electrod se numesc "fenomene de polarizare".

Diferenţa dintre potenţialul electrodului polarizat şi potenţialul aceluiaşi electrod aflat în stare de echilibru se numeşte "supratensiune" sau "suprapotenţial" şi se defineşte prin:

$$\eta = \mathcal{E}_i - \mathcal{E}_{rev} \qquad \text{(VII.1)}$$

In cazul în care avem de-a face cu un electrod oarecare, nereversibil, atunci cînd acest electrod nu este polarizat el va dobîndi un "potenţial staţionar" $\mathcal{E}_{st}$, iar la polarizare potenţialul electrodului se va deplasa către $\mathcal{E}_{i}$ (potenţialul sub curent). Suprapotenţialul, în acest caz, se va defini prin:

$$\eta = \mathcal{E}_i - \mathcal{E}_{st} \qquad \text{(VII.2)}$$

Polarizarea electrodului poate fi "anodică" sau "catodică", după cum electrodul este conectat la polul "+" sau "-" al sursei de curent exterioare care produce curentul sub care vor funcţiona electrozii. Deci, se poate defini o "supratensiune anodică" :

$$\eta_{anod} = \mathcal{E}_i - \mathcal{E}_{st} \qquad \text{(VII.3)}$$

şi o supratensiune catodică:

$$\eta_{cat} = \mathcal{E}_i - \mathcal{E}_{st} \qquad \text{(VII.4)}$$

Cauzele care determină apariţia suprapotenţialului pe electrodul aflat sub curent sînt multiple deoarece procesul care are loc pe electrod este un proces complex, format din mai multe trepte, fiecare din ele posedînd o viteză proprie, diferită de a celorlalte. Fiecare din aceste procese parţiale poate influenţa mărimea suprapotenţialului, într-o măsură proprie. Aşa de exemplu, descărcarea unui ion pozitiv pe electrod (reducerea) şi compensarea sarcinii electrice a acestuia implică mai multe etape: transportul ionului către electrod, reacţia electrochimică propriu-zisă (transferul de sarcină), formarea unei reţele cristaline, etc.

Prin urmare, sînt posibile mai multe tipuri de supratensiune: <u>de transport</u> care se poate produce prin difuzie (sub acţiunea unui gradient de concentraţie), <u>supratensiune de transfer de sarcină</u>, <u>supratensiune de electrocristalizare</u>, <u>supratensiune datorată formării unei pelicule ce determină apariţia unei rezistenţe ohmice</u>, <u>etc</u>.

Suma tuturor acestor "suprapotenţiale" parţiale constituie "suprapotenţialul" unui electrod:

$$\eta_t = \sum \varepsilon_i \qquad \text{(VII.5)}$$

In cazul electrozilor reali, funcţionînd real, pe aceştia nu apar simultan toate tipurile de "suprapotenţiale"; frecvent numai unul din tipuri este predominant, celelalte fiind fie foarte mici, fie lipsind în întregime. Sînt cazuri în care "suprapotenţialul" total al unui electrod real poate fi determinat de două tipuri particulare de suprapotenţiale.

VII.2.- Suprapotenţialul de difuzie

Dacă difuzia este lentă a procesului electrochimic complex care are loc pe un electrod, atunci ea va determina apariţia, pe electrod, a suprapotenţialului numit "de difuzie". Prin trecerea curentului electric prin sistemul (circuitul) din care face parte şi electrodul cercetat, dacă electrodul este polarizat catodic, atunci datorită pierderilor faradaice din jurul electrodului concentraţia în ioni în vecinătatea electrodului se va micşora iar potenţialul electrodului se va deplasa în sensul indicat de ecuaţia lui Nernst. Un fenomen similar se produce şi atunci cînd electrodul este polarizat anodic, cu precizarea că în acest caz valoarea potenţialului electrodului se va deplasa în sens contrar. Polarizarea de difuzie se datorează faptului că difuzia prea lentă a ionilor care se descarcă pe electrod nu permite compensarea rapidă a pierderii de sarcină sau dispersarea excesului de sarcină cu aceeaşi viteză cu care aceste variaţii de sarcină se produc în jurul electrodului. Acest efect determină deplasarea potenţialului electrodului către valori mai pozitive (cînd pe electrod au loc reacţii de oxidare), sau către valori mai negative(cînd pe electrod au loc reacţii de reducere), în raport cu valoarea potenţialului de echilibru al aceluiaşi electrod.

VII.2.1.- Suprapotenţialul catodic de difuzie

Descărcarea cationilor pe catod (-) produce în vecinătatea electrodului o repartizare a concentraţiei ionice ce poate fi reprezentată prin curba MP din figura (VII.1).

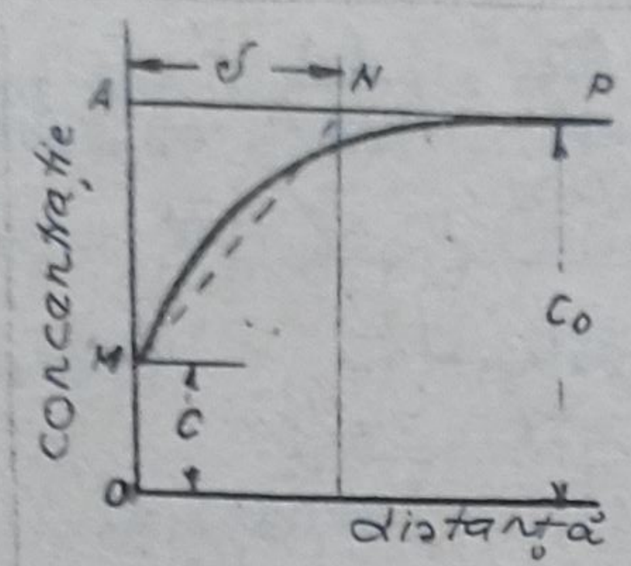


Fig. VII.1: Variaţia concentraţiei ionilor în vecinătatea unui electrod încărcat negativ (catod).

Concentraţia iniţială a ionilor (care se menţine constantă în volumul soluţiei) este C_o, dar în vecinătatea electrodului se micşorează devenind $C(C < C_o)$.

Considerînd distanţa δ ,numită convenţional "strat de difuzie" (în realitate "stratul de difuzie" se extinde pe distanţa MP), s-ar putea imagina un model simplificat în care variaţia de concentraţie în grosimea stratului de difuzie să fie liniară (dreapta MN). Dacă soluţia ionică este formată dintr--un electrod suport, cu concentraţie mai mare, ai cărui ioni nu se descarcă pe electrod ci sînt numai purtători de sarcină, viteza procesului de descărcare a ionilor studiaţi şi care în soluţie se găsesc în concentraţie mai mică-va fi determinată numai de ionii ce ajung, prin difuzie, din volumul soluţiei la suprafaţa electrodului. Conform legii a I-a a lui Fick,avem:

$$\frac{dn}{dt} = - DS \frac{dC}{dx} \qquad (VII.6)$$

în care D este coeficientul de difuzie, S este suprafaţa electrodului, x este distanţa de la electrod pînă în acel punct din volumul soluţiei în care concentraţia ionilor nu mai variază. Dacă S este considerat egal cu unitatea şi $\Delta x \approx \delta$, şi dacă $C_o - C = \Delta C$, relaţia (VII.6) poate fi scrisă sub forma:

$$- \frac{dn}{dt} = \frac{D}{\delta} (C_o - C) \qquad (VII.7)$$

Din legile lui Faraday rezultă: $\frac{dn}{dt} = \frac{I}{zF}$, iar prin substituire în relaţia (VII.7) se obţine:

$$I = \frac{z\,F\,D}{\delta}(C_o - C) = K(C_o - C) \qquad (VII.8)$$

Conform ecuaţiei lui Nernst:

$$\varepsilon_{rev} = \varepsilon^{o}_{rev} + \frac{RT}{zF} \ln a_o \quad \text{şi:}$$

$$\varepsilon_i = \varepsilon^{o}_{rev} + \frac{RT}{zF} \ln a$$

rezultă:

$$\eta = \varepsilon_{rev} - \varepsilon_i = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C\gamma}{C_o\gamma_o} \qquad (VII.9)$$

Datorită concentraţiei mici a electrolitului în care se găseşte imersat electrodul studiat, coeficienţii de activitate γ şi γ_o , ai ionilor care se descarcă pe electrod, pot fi consideraţi egali.

Substituind pe C din relaţia (VII.8) în relaţia (VII.9), rezultă:

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \frac{K C_o - I}{K C_o} \qquad (VII.10)$$

Cînd prin sistemul electrochimic din care face parte şi electrodul cercetat trec curenţi mai mari, atunci $C \longrightarrow 0$ iar $\eta_d \longrightarrow -\infty$; în acest caz, conform relaţiei (VII.8), curentul limită prin sistem va fi dat de relaţia:

$$I_{lim} = \frac{z\,F\,D}{\delta} C_o = K\,C_o \qquad (VII.11)$$

iar prin substituţie în relaţia (VII.10) se obţine:

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \frac{I_{lim} - I}{I_{lim}} \qquad (VII.12)$$

Adesea, curentul limită se notează cu I_∞ ,iar den-

sitatea de curent limită prin i_∞ , de unde posibilitatea ca relaţia (VII.12) să fie scrisă şi sub forma:

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_\infty}\right) \qquad \text{(VII.13)}$$

In figura (VII.2) este reprezentată variaţia supratensiunii η_d în funcţie de raportul I/I_∞ . Suprapotenţialul variază aproape liniar în vecinătatea potenţialului de echilibru, atunci cînd raportul $I/I_\infty \approx 0$.

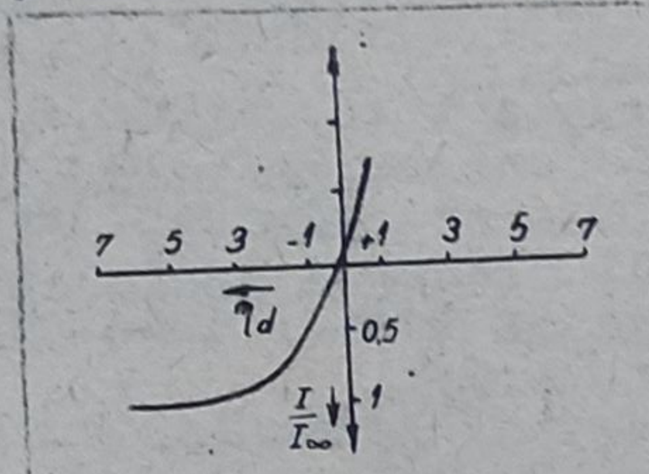


Fig. VII.2: Variaţia supraţie de raportul I/I_∞ .

Dacă raportul $I/I_\infty = 1$, atunci $\eta_d = -\infty$.

Se observă că o creştere a suprapotenţialului nu atrage după sine o creştere a densităţii de curent, care a atins valoarea limită, de saturaţie. O mărire a suprapotenţialului va determina descărcarea altei specii de ioni, cu un potenţial mai negativ decît al primei specii de ioni.

VII.2.2.- Suprapotenţialul anodic de difuzie

Un raţionament analog celui folosit în paragraful precedent se poate aplica şi în cazul suprapotenţialului care se formează pe un electrod, aflat sub curent şi îndeplinind într-un electrolizor funcţia de electrod anodic. Dacă în acest caz electrodul metalic este supus unui proces de "dizolvare anodică", volumul de soluţie din jurul electrodului îşi va creşte concentraţia în cationii metalului respectiv, această concentraţie scăzînd pe măsură ce distanţa faţă de electrod creşte. La o anumită distanţă de electrod, concentraţia ca-

tionilor devine constantă şi egală cu cea din volumul soluţiei ionice.

Considerînd că grosimea stratului de soluţie în care se manifestă gradientul de concentraţie în cationi (măsurată de la suprafaţa electrodului înspre volumul soluţiei) este δ, repartiţia concentraţiei cationilor în funcţie de distanţa faţă de electrod este reprezentată simplificat în figura (VII.3)

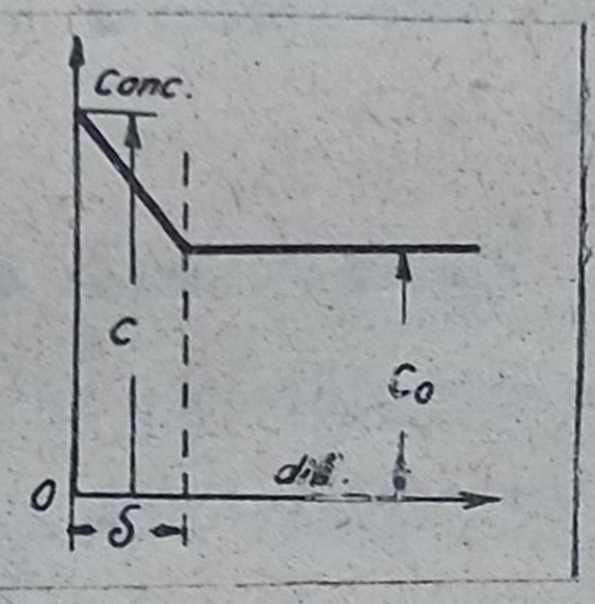


Fig. VII.3: Variaţia concentraţiei ionilor în vecinătatea unui electrod încărcat pozitiv (anod).

Difuzia ionilor în exces se va produce dinspre electrod către soluţie.

Mărimea concentraţiei ionice în vecinătatea electrodului va atrage după sine o deplasare a potenţialului electrodului spre valori mai pozitive. In cazul dizolvării anodice a electrodului:

$$I = \frac{z F D}{\delta} (C - C_o) \qquad \text{(VII.14)}$$

sau

$$I = K (C - C_o) \qquad \text{(VII.15)}$$

ultima relaţie fiind asemănătoare cu relaţia (VII.8), dar avînd altă interpretare fizică în privinţa sensului difuziei ionice.

In cazul unui proces electrochimic catodic, relaţia (VII.11) arată că în acest caz există un curent limită, determinat de difuzia ionilor dinspre volumul soluţiei spre electrod; de aici concluzia că viteza procesului catodic este limitată de procesul de difuzie.

In cazul procesului anodic, viteza de difuzie a cationilor, care au trecut de pe electrod în soluţie, nu poate limita viteza de reacţie, deci, în principiu, această viteză ar putea fi oricît de mare.

O creştere a potenţialului electrodului atrage după sine o mărire a vitezei de dizolvare, independentă de viteza de difuzie.

Aceasta din urmă va creşte pe seama gradientului de concentraţie mărit, ca o consecinţă a dizolvării electrodului, dar nu va determina un curent limită.

Curentul limită apare în procesul electrochimic în care ionii sînt consumaţi în vecinătatea electrodului; dar, în cazul oxidării metalului însuşi electrodul emite ioni în soluţie iar difuzia, care are ca efect o micşorare a concentraţiei ionilor la suprafaţa electrodului, nu poate frîna procesul de oxidare.

Dacă viteza de difuzie este mai mică decît viteza de oxidare, atunci în stratul de soluţie imediat vecin cu electrodul vor intra, în unitatea de timp, mai mulţi cationi decît difuzează spre soluţie.

Concentraţia soluţiei în cationi creşte iar prin difuzia anionilor (care vin spre electrod) concentraţia în sare se măreşte. Cînd soluţia ajunge la suprasaturaţie se produce cristalizarea sării pe suprafaţa electrodului . Acest fenomen, cît şi unele procese de pasivare a electrodului, pot constitui cauze de limitare a curentului anodic, dar acesta nu este un curent limită de difuzie.

In cazul în care la anod se oxidează cationi (de exemplu $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$), procesul are loc ca şi în cazul redu-

cerii ionilor la catod; nu se vor oxida decît ionii de Fe^{2+} care difuzează din volumul soluţiei spre anod, deci difuzia va constitui un stadiu limitativ iar procesul electrochimic se va desfăşura după o lege similară cu cea a reducerii catodice.

VII.3.- Suprapotenţialul de transfer de sarcină

VII.3.1.- Transferul de sarcini la interfază

Există schimburi de sarcini electrice pur chimice, care stau la baza reacţiilor de oxido-reducere, cum ar fi:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

acest schimb avînd loc în tot volumul soluţiei, schimbul de electroni făcîndu-se practic sub orice unghi.

In cazul unei reacţii electrochimice însă, schimbul de sarcini are loc numai la interfaza electrod-soluţie, avînd o direcţie şi un sens bine determinate.

Considerînd cazul aceleiaşi reacţii de mai înainte, ea este posibilă şi electrochimic atît ca proces de oxidare, cît şi ca proces de reducere:

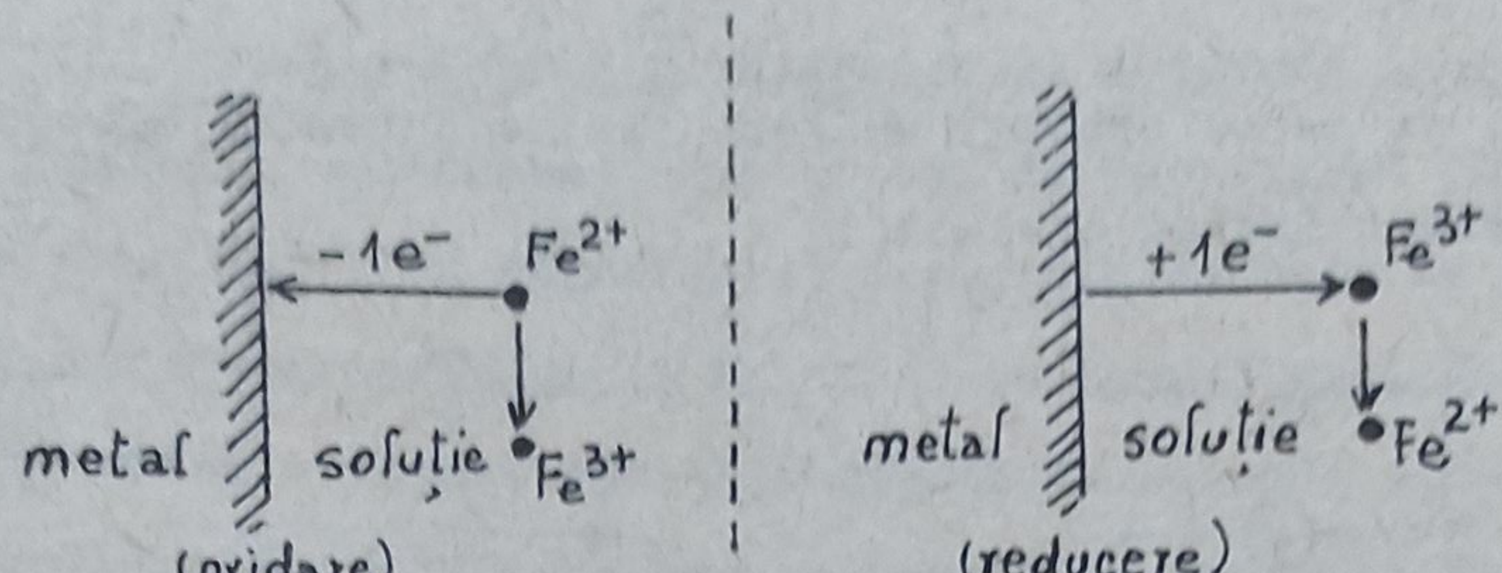
pentru reacţia de oxidare: $M^{2+} \longrightarrow M^{(2+1)+} + 1\,e^-$

(sau pentru fier: $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + 1\,e^-$);

pentru reacţia de reducere: $M^{(2+1)+} - 1\,e^- \longrightarrow M^{2+}$

(sau pentru fier: $Fe^{3+} - 1\,e^- \longrightarrow Fe^{2+}$).

In ambele cazuri reacţia electrochimică are sens şi direcţie bine determinate de cîmpul electric de la interfaza metal-soluţie. Schematizat, cele două reacţii de mai înainte ar putea fi reprezentate astfel:



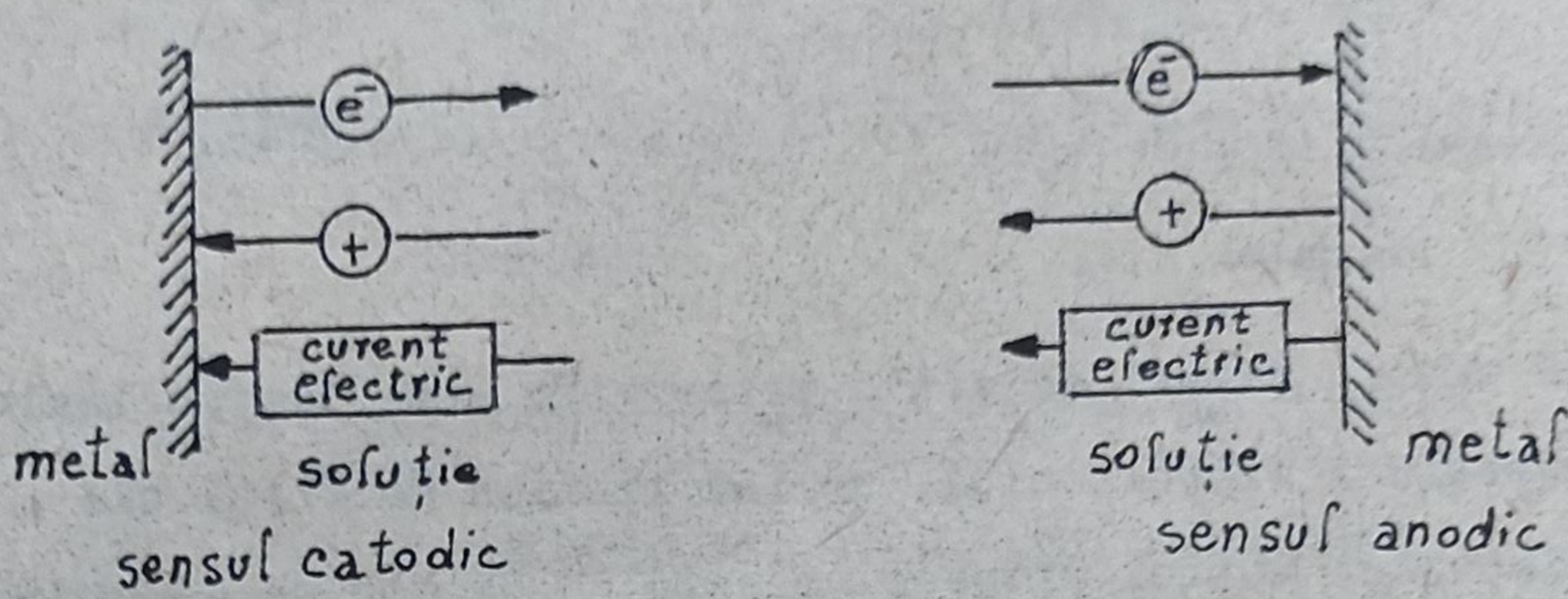
In ambele cazuri direcţia proceselor este perpendiculară pe suprafaţa electrodului, urmînd liniile de forţă ale cîmpului electric; sensul proceselor este de cedare de electroni către electrod în cazul oxidării şi de acceptare de electroni de la electrod în cazul reducerii.

Desigur, pot exista şi alte modalităţi de producere a reacţiilor electrochimice: dizolvarea electrochimică a unui metal, oxidarea cu trimiterea de ioni în soluţie şi încărcarea metalului cu sarcina echivalentă negativă; reducerea ionilor metalici din soluţie cu cedare de electroni şi descărcarea ionilor pe metal sub formă de atomi. Dar, indiferent de forma lor particulară, reacţiile electrochimice au direcţia şi sensul indicat în schemele de mai înainte.

In ambele reacţii -de oxidare şi de reducere- prin interfaţa electrod-soluţie trece un curent electric care are un sens definit şi este perpendicular pe suprafaţa electrodului. Curentul electric se închide prin circuitul exterior al sistemului electrochimic printr-un mecanism de conducţie electronică dar prin sistemul electrochimic mecanismul de conducere a curentului este ionic. Sensul curentului prin interfaza electrod-soluţie ionică ar putea fi reprezentat schematic în figura ce urmează.

Deci, indiferent de mecanismul de conducţie, electronic

sau ionic, se poate stabili un sens pentru curentul electric, acelaşi pentru întreg circuitul.



VII.3.2.- Viteza proceselor electrochimice

Procesele de electrod reprezintă totalitatea transformărilor ce au loc, în timp, la interfaza electrod-soluţie, la un potenţial diferit de potenţialul de echilibru. Viteza proceselor electrochimice poate fi studiată pe baza legilor generale ale reacţiilor chimice în mediu etrogen (reacţiile electrochimice au loc la zona de separare a celor două faze, electrodul şi soluţia ionică) cu unele particularităţi faţă de reacţiile chimice. După cum s-a arătat în paragraful VII.1 procesele electrochimice sînt complexe şi pot conţine mai multe etape sau stadii:

(a)- apropierea ionului de stratul dublu electric dens, traversînd stratul dublu difuz. In acest stadiu poate interveni, ca stadiu principal, difuzia speciilor participante la reacţie, determinată de gradientul de concentraţie între volumul soluţiei şi suprafaţa electrodului, lîngă care concentraţia ionică se modifică ca urmare a reacţiei electrochimice;

(b)- reacţia electrochimică propriu-zisă, prin care ionii se reduc sau se oxidează, prin care primesc şi respectiv cedează electroni;

(c)- în cazul cînd pe electrod se descarcă anumiţi ioni este posibilă producerea unui proces de "asociere" (de exemplu: $H + H \longrightarrow H_2\uparrow$) cu formarea şi degajarea de bule de gaz de pe suprafaţa electrodului; în cazul reducerii unui ion metalic, atomul metalic format este încorporat în reţeaua cristalină a electrodului printr-un proces destul de complex, de formare de germeni şi de creştere a cristalului de metal pe electrod; dacă ionul oxidat sau redus rămîne în soluţie (de exemplu, oxidarea şi reducerea ionilor de fier: $Fe^{2+} + 1\ e^- \rightleftharpoons Fe^{3+}$) va urma o difuzie a ionului format, de pe suprafaţa electrodului în volumul soluţiei.

Viteza totală a procesului electrochimic va fi determinată de viteza stadiului cel mai lent al procesului; acest stadiu poate fi difuzia ionică, reacţia electrochimică sau alt stadiu intermediar. Denumirea de stadiu "rapid" sau "lent" nu exprimă o stare absolută ci numai posibilitatea ca un proces să se desfăşoare cu o viteză mai mare sau mai mică în raport cu alte procese interdependente.

Presupunînd un proces electrochimic în care etapa electrochimică propriu-zisă decurge cu viteză mare iar difuzia cu viteză mică, viteza totală a procesului va fi determinată de viteza procesului de difuzie, în condiţiile experimentale date. Reacţia electrochimică ar fi posibilă şi cu viteză mai mare, dar numărul de ioni care ajung pe electrod şi care pot participa la reacţia de schimb electronic este limitat de difuzie astfel că reacţia se desfăşoară în mod forţat cu o viteză impusă de difuzie; vor reacţiona numai atîţia ioni cîţi ajung la electrod, prin difuzie. Procesul electrochimic ajunge la o stare staţionară în care curentul electric este limitat la o

anumită valoare (vezi paragraful VII.2). Reacţia electrochimică, potrivit concentraţiei ionilor, temperaturii şi densităţii de curent ar putea să se desfăşoare cu o viteză mai mare dar, în mod real, are loc cu o viteză scăzută din cauza numărului limitat de ioni care ajung în zona stratului dublu electric. Viteza totală a procesului este determinată de viteza difuziei care, deşi este stadiul mai lent, are în condiţiile date cea mai mare viteză cu care s-ar putea produce.

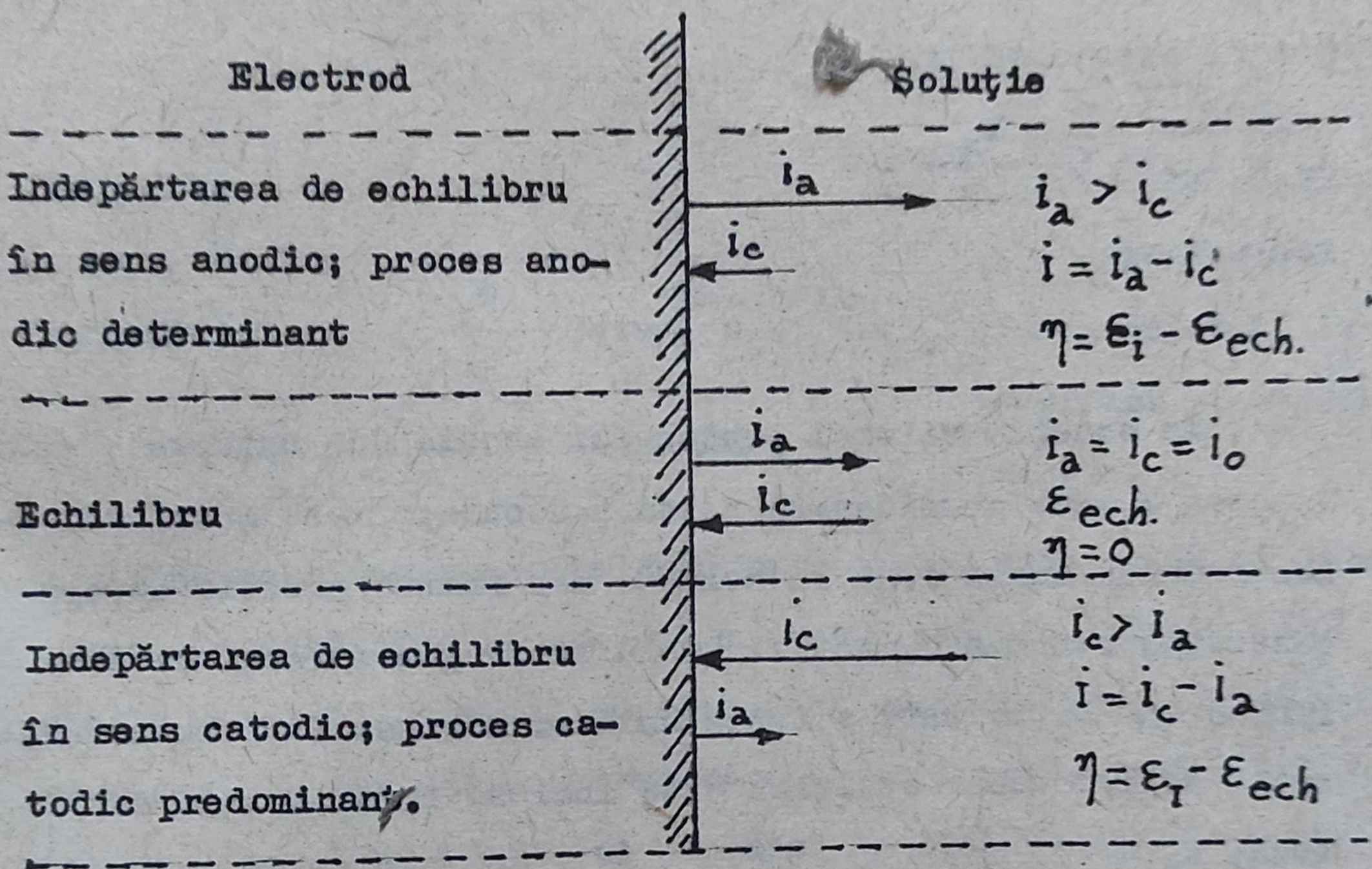
In cazul în care stadiul lent al procesului ar fi reacţia electrochimică propriu-zisă, viteza acestui stadiu determină viteza întregului proces, deoarece numărul ionilor care reacţionează pe electrod, în unitatea de timp este relativ mic şi nu poate determina apariţia unui gradient de concentraţie suficient de mare pentru a accelera difuzia ionilor către stratul dublu electric.

VII.3.2.1.- Viteza reacţiilor electrochimice

Presupunînd cazul unui electrod reversibil, format dintr-un metal în contact cu ionii proprii, pe electrod este posibilă reacţia de reducere sau de oxidare, cu descărcarea cationilor pe metal sau cu dizolvarea metalului. La stabilirea potenţialului de electrod la valoarea de echilibru, vitezele celor două reacţii electrochimice devin egale iar în masele fazelor care formează sistemul electrochimic nu se mai observă nici o schimbare macroscopică. Astfel de schimbări nu apar decît atunci cînd potenţialul electrodului este diferit de valoarea de echilibru, deci atunci cînd vitezele proceselor de oxidare, respectiv de reducere, sînt diferite.

Viteza totală a procesului este dată de diferenţa între valorile vitezelor celor două procese componente; la rîndul ei, această diferenţă este cu atît mai mare cu cît deplasarea potenţialului electrodului de la valoarea lui de echilibru este mai mare.

Cele afirmate mai înainte sînt ilustrate schematic astfel:



Viteza unei reacţii chimice monomoleculară, care are loc la o interfază solid-lichid, poate fi exprimată prin relaţia:

$$v = k\, S\, a \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \qquad \text{(VII.16)}$$

în care: v = viteza reacţiei; k = constantă de viteză; S = suprafaţă electrodului; a = activitatea speciei ionice reactante; W = energia de activare aparentă a reacţiei.

Dacă se împart ambii membri ai ecuaţiei (VII.16) prin S, se obţine viteza specifică:

$$\frac{v}{S} = k\, a \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \qquad \text{(VII.17)}$$

adică viteza de reacţie pe unitatea de suprafaţă de electrod.

In cazul reacţiilor electrochimice, viteza specifică a reacţiei se exprimă prin densitatea de curent, i_a pentru procesele anodice, sau i_c pentru procesele catodice. Astfel, pentru reacţiile de oxidare şi reducere electrochimice, vitezele pot fi exprimate prin:

$$i_a = K_a \exp\left(-\frac{W_a}{RT}\right) \qquad \text{(VII.18)}$$

respectiv:

$$i_c = K_c \cdot a \cdot \exp\left(-\frac{W_c}{RT}\right) \qquad \text{(VII.19)}$$

In ecuaţia vitezei procesului anodic (de oxidare), activitatea a este considerată unitară deoarece masa metalului electrodului emite ioni în soluţie dar rămîne practic cu concentraţia constantă, astfel încît nu se poate vorbi de o variaţie de activitate a fazei solide. Mărimea care caracterizează activitatea metalului este inclusă în constanta de viteză, K_a.

Relaţiile (VII.18) - (VII.19) sînt ecuaţii generale ale cineticii chimice şi nu conţin nici o mărime specific electrochimică, ele se aplică însă şi reacţiilor electrochimice. In cazul acestor reacţii, mărimea caracteristică este potenţialul electrodului, a cărui valoare influenţează viteza reacţiei electrochimice. Cu cît potenţialul electrodului se abate mai mult de la valoarea de echilibru, cu atît acesta influenţează mai mult viteza de reacţie şi energia de activare. Reacţiile electrochimice, spre deosebire de cele chimice, se pot produce cu viteze controlate şi cu energii de activare determinate de

potenţialul aplicat electrodului.

Variaţia energiei ionilor la trecerea de pe suprafaţa electrodului în soluţie sau invers, poate fi reprezentată schematic într-o diagramă în care, în ordonată este reprezentată energia, iar pe abscisă este reprezentată distanţa x de la suprafaţa electrodului (vezi figura VII.4).

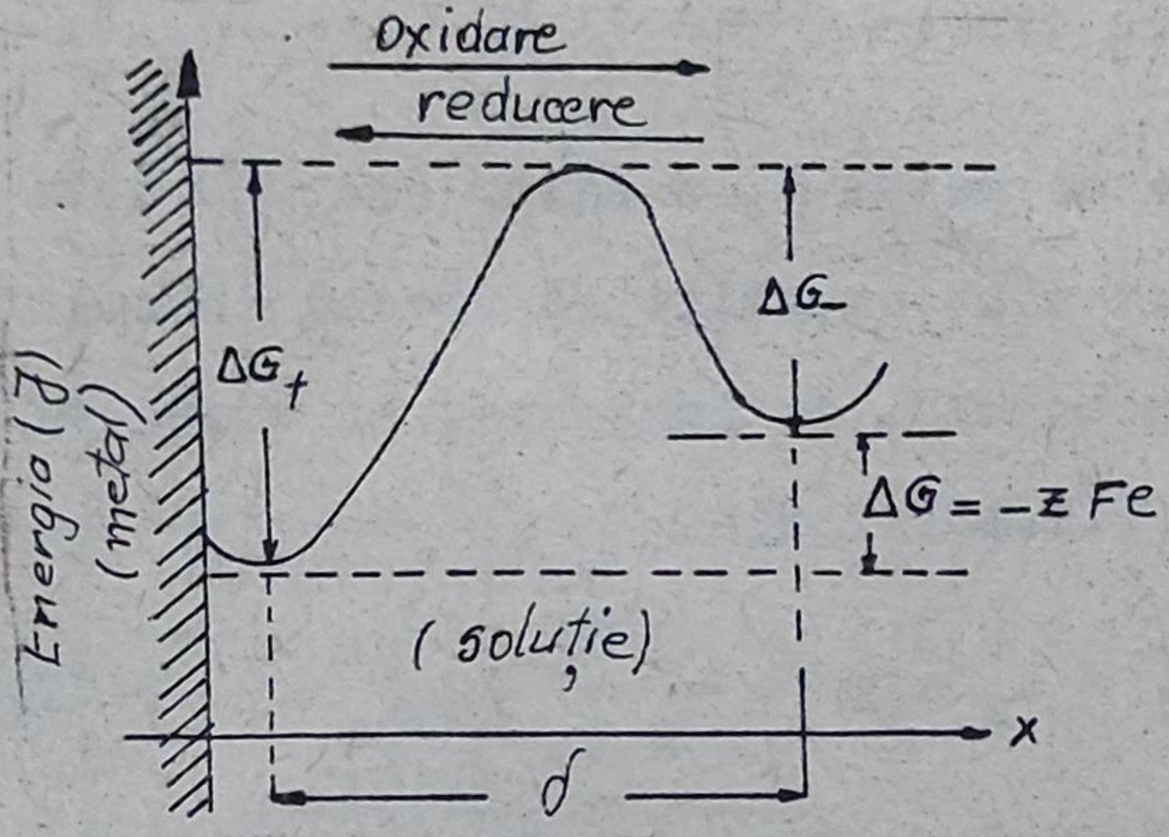


Fig. VII.4: Diagrama energetică a unei reacţii electrochimice, la interfaza electrod-soluţie.

Să considerăm un electrod metalic, cu aria egală cu unitatea, în echilibru reversibil cu ionii săi din soluţie. In aceste condiţii, numărul ionilor care se descarcă pe electrod este egal cu numărul de atomi care se ionizează, astfel încît curentul total este egal cu curentul de schimb, i_0. De pe suprafaţa electrodului se vor ioniza numai acei atomi care posedă o anumită energie minimă; ionizarea atomilor metalului depinde de această barieră de energie. In mod asemănător, descărcarea cationilor pe suprafaţa metalului este determinată de o barieră de energie, în general diferită ca mărime de bariera de energie a ionizării metalului. Aceste bariere de energie sînt indicate pe fig. VII.4. Pentru ca un atom să se ionizeze sau pentru ca un ion să se reducă, trebuie să depăşească pragul de activare indicat în diagrama (VII.4) prin maximul curbei. Se deosebeşte cîte o energie de activare, ΔG_+ şi ΔG_-, pentru

fiecare din aceste procese. Diferenţa dintre cele două energii libere de activare reprezintă energia liberă de reacţie, $\Delta G = - z F \varepsilon_{rev}$. Considerînd că distribuţia energetică între particulele care reacţionează respectă legea de distribuţie a lui Maxwell, numărul n' de particule din numărul total n_t, a căror energie liberă este mai mare decît ΔG, va fi:

$$n' = n_t \exp\left(-\frac{\Delta G}{R T}\right) \qquad \text{(VII.20)}$$

Numărul de atomi de metal M, a căror energie este mai mare decît ΔG_+, deci sînt capabili să treacă în soluţie, va determina viteza procesului de ionizare, ce poate fi exprimată, conform relaţiei (VII.18), prin:

$$v_a = K_a \exp\left(-\frac{\Delta G_+}{R T}\right) \qquad \text{(VII.21)}$$

în care K_a este constanta de viteză, ce depinde de natura metalului şi de temperatură.

Reacţia inversă, de descărcare a ionilor M^{z+}, va avea viteza:

$$v_c = K_c \cdot a \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_-}{R T}\right) \qquad \text{(VII.22)}$$

Dacă sistemul se găseşte în starea de echilibru reversibil, atunci $v_a = v_c$, iar din cele două ecuaţii de viteză rezultă:

$$\Delta G_+ - \Delta G_- = \Delta G \; ; \quad \Delta G = -zF\varepsilon_{rev}, \text{ deci:}$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta G}{R T}\right) = \exp\left(\frac{z F \varepsilon_{rev}}{R T}\right) = \frac{K_a}{K_c} = \text{const.} \qquad \text{(VII.23)}$$

VII.3.3.- Ecuaţiile cineticii electrochimice

In cazul în care electrodul este polarizat din exterior,

pe electrod se vor produce reacţii electrochimice iar repartizarea energiilor reacţiilor componente capătă o altă configuraţie (Fig.VII.5)

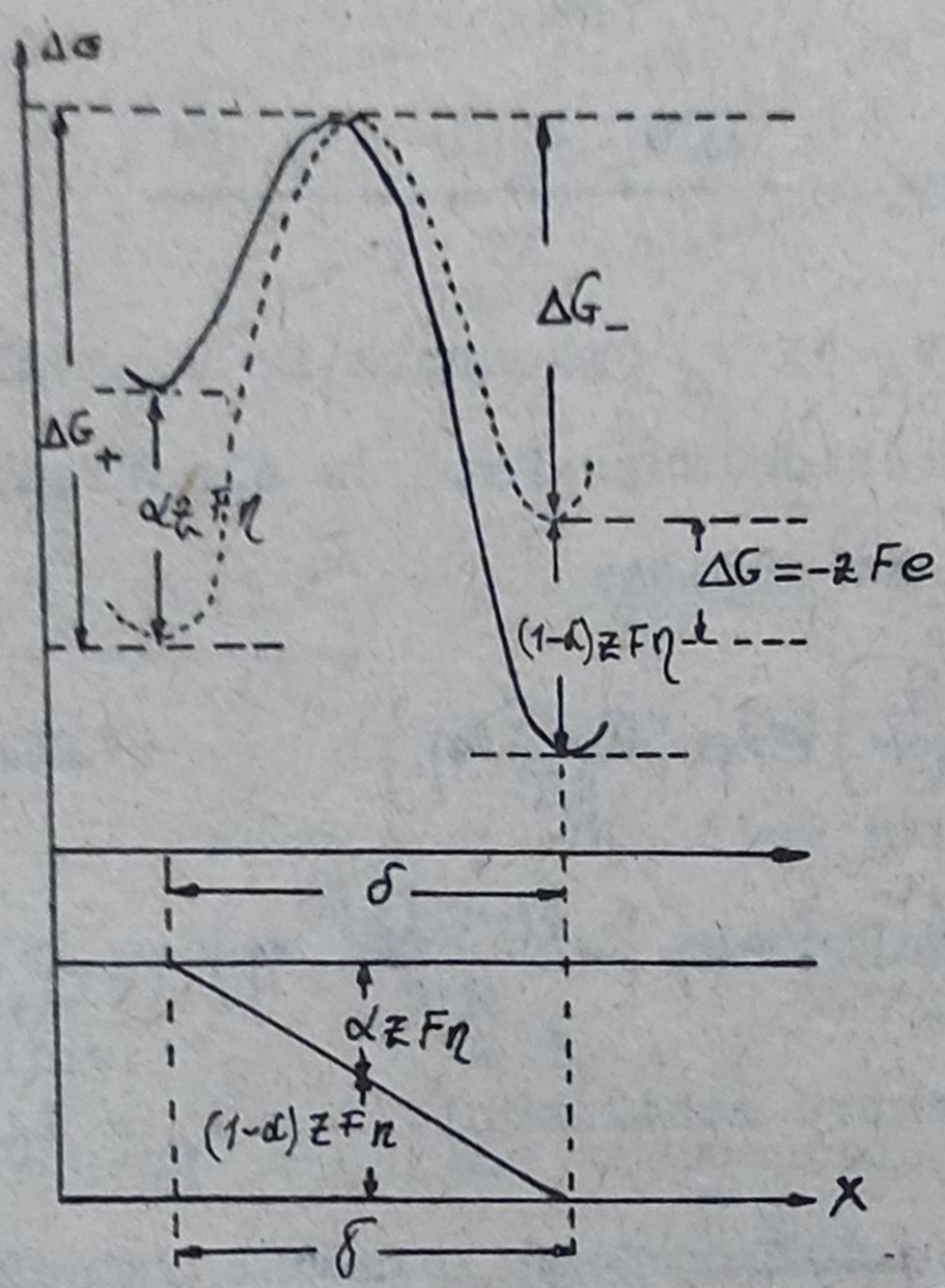


Fig. VII.5: Configuraţia energetică a reacţiilor electrochimice.

Potenţialul electrodului se deplasează faţă de potenţialul de echilibru cu o anumită valoare η, care reprezintă supratensiunea (suprapotenţialul), definit prin relaţia VII.1:

$$\eta = \varepsilon_i - \varepsilon_{ech}$$

Presupunînd că reacţia care are loc pe electrod este o reacţie de oxidare, efectul polarizării poate fi împărţit în două: o parte favorizează procesul de dizolvare a metalului (oxidarea), iar cealaltă parte frînează reducerea ionilor din soluţie. Acest efect se manifestă printr-o descreştere a energiei libere de activare de la ΔG_+ la $\Delta G_+ - \alpha zF\eta$, şi o creştere a energiei libere de activare a procesului de reducere de la ΔG_- la $\Delta G_- + (1-\alpha)zF\eta$, în care α este fracţiunea din suprapotenţial care favorizează procesul de oxidare, iar $(1-\alpha) = \beta$ este fracţiunea care împiedică procesul invers.

Mărimea α mai este numită şi "factor de transfer".

In afara stării de echilibru, vitezele celor două procese devin:

$$v_a = K_a \exp\left(-\frac{\Delta G_+ - \alpha zF\eta}{RT}\right) \qquad \text{(VII.24)}$$

şi

$$v_c = K_c\, a \exp\left(-\frac{\Delta G_- + (1-\alpha)\, zF\eta}{RT}\right) \qquad \text{(VII.25)}$$

Substituind vitezele v_a şi v_c (măsurate în echivalenţi-gram pe secundă şi pe unitatea de suprafaţă de electrod) prin densităţile de curent i/zF, se obţine:

$$i_a = zF k_a \exp\left(-\frac{\Delta G_+}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha zF}{RT}\eta\right) \qquad \text{(VII.26)}$$

şi

$$i_c = zF K_c \exp\left(-\frac{\Delta G_-}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta\right) \qquad \text{(VII.27)}$$

Dar, pentru $\eta = 0$ (adică pentru echilibru), $i_a = i_c = i_o$, deci:

$$i_a = i_o \exp\left(\frac{\alpha zF}{RT}\eta\right) \qquad \text{(VII.28)}$$

şi

$$i_c = i_o \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta\right) \qquad \text{(VII.29)}$$

Aceste ecuaţii rezultă în urma unor simplificări deoarece reacţia electrochimică are loc în vecinătatea electrodului, într-o zonă sensibil egală cu grosimea stratului dublu electric (mai exact, a stratului dublu dens) şi în consecinţă potenţialul electrodului trebuie să fie ε_{δ_i}, propriu acestui strat. Dar, $\varepsilon_i = \varepsilon_{\delta_i} + \psi_i$, iar $\eta = \varepsilon_i - \varepsilon_{ech.}$, deci $\varepsilon_{\delta_i} = \varepsilon_i - \psi_i$; $\varepsilon_{\delta_i} = \eta + \varepsilon_{ech.} - \psi_i$ Dar, ε_{ech} şi ψ_1 sînt constante, astfel că se ajunge la relaţia $i = f(\eta)$.

Se observă că ecuaţiile (VII.28,29) pot fi reprezentate grafic, (vezi fig. VII.6).

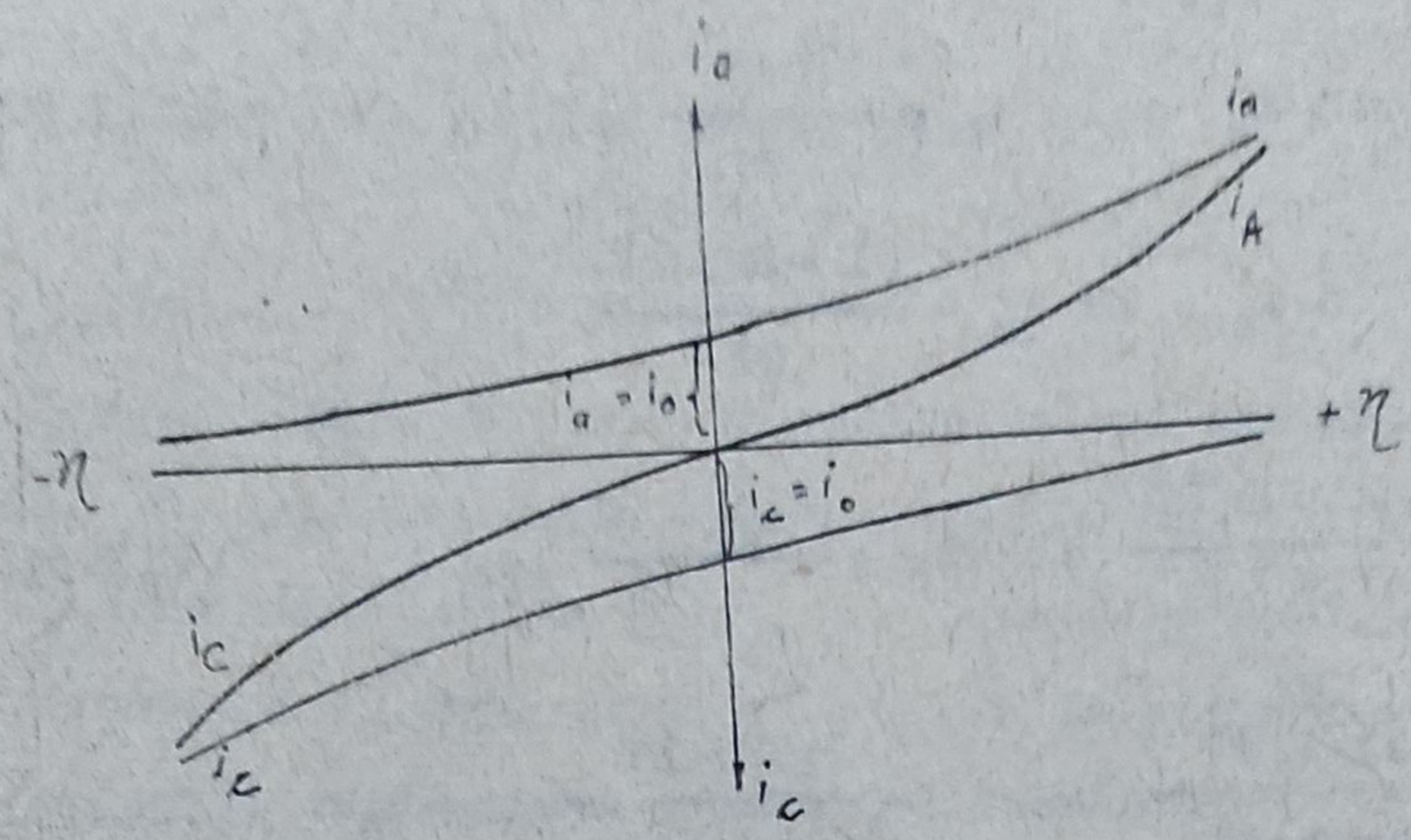


Fig. VII.6 : Reprezentarea grafică a ecuaţiilor (VII.28, 29).

Pentru $\eta = 0$, adică pentru starea de echilibru, curentul anodic este egal cu cel catodic şi egal cu curentul de schimb, i_o: $i_a = i_c = i_o$.

Pentru stări ale sistemului, diferite de echilibru, după polarizare, curentul predominant este fie anodic, fie catodic, (celălalt fiind neglijabil). Curenţii, anodic sau catodic, nu pot fi măsuraţi separat; determinabilă experimental este numai diferenţa lor, i_A, respectiv i_C, în care $i_A = i_a - i_c$, respectiv $i_C = i_c - i_a$.

Din graficul (VII.6) se vede că pentru suprapotenţiale destul de mari, $i_A \approx i_a$, iar $i_C \approx i_c$:

$$i_A = i_a - i_c = i_o \left[\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT}\eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT}\eta\right)\right] \quad \text{(VII.30)}$$

$$i_C = i_c - i_a = i_o \left[\exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT}\eta\right) - \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT}\eta\right)\right] \quad \text{(VII.31)}$$

acestea fiind ecuaţiile Butler-Volmer (B.V.).

Pentru aproximaţia $i_A \approx i_a$ şi $i_C \approx i_c$, după logaritmare se obţine:

$$\ln i_a = \ln i_o + \frac{\alpha z F}{RT}\eta \qquad \text{(VII.32)}$$

$$\ln i_c = \ln i_o - \frac{(1-\alpha)\, zF}{RT}\eta \qquad \text{(VII.33)}$$

sau:

$$\eta = -\frac{2{,}303\ RT}{\alpha z F}\log i_o + \frac{2{,}303\ RT}{\alpha z F}\log i_a \qquad \text{(VII.34)}$$

$$\eta = \frac{2{,}303\ RT}{(1-\alpha)zF}\log i_o - \frac{2{,}303\ RT}{(1-\alpha)zF}\log i_o \qquad \text{(VII.35)}$$

în care notînd cu

$$a = -\frac{2{,}303\ RT}{\alpha\ z\ F}\log i_o \text{ şi cu } b = \frac{2{,}303\ RT}{\alpha\ z\ F}$$

se obţine forma generală a ecuaţiilor B.V.:

$$\eta = a + b \log i \qquad \text{(VII.36)}$$

Aceasta este ecuaţia Tafel şi reprezintă variaţia supratensiunii de potenţialului η ca o funcţie liniară de log i, pentru oricare dintre polarizări. Din figura VII.7 rezultă că pentru determinarea interceptului pe ordonată, a, şi a pantei, b, trebuie să se reprezinte grafic funcţia $\eta = f(\log i)$, din care rezultă că

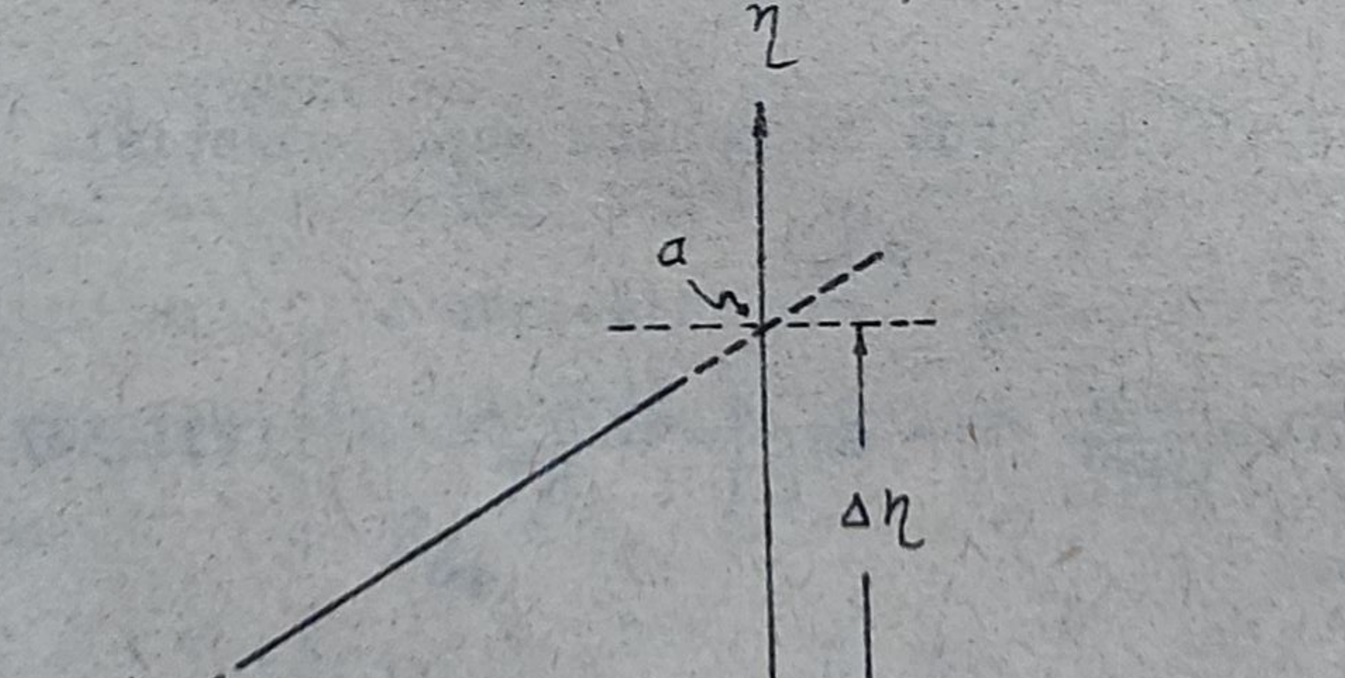


Fig. VII.7: Reprezentarea grafică a ecuaţiei Tafel; determinarea parametrilor Tafel a şi b.

$b = \frac{\Delta\eta}{\Delta \log i}$, dar $b = \frac{2{,}303RT}{\alpha\ zF}$ şi din această relaţie se poate

calcula valoarea factorului de transfer, α :

$$\alpha = \frac{2{,}303\ RT}{b\ z\ F} \qquad \text{(VII.37)}$$

Ecuaţia Tafel se verifică pentru valori ale suprapotenţialului η mai mari decît $\frac{RT}{zF}$: $|\eta| >> \frac{RT}{zF}$ (VII.38)

Pentru cazul $|\eta| << \frac{RT}{zF}$, dacă se dezvoltă în serie ecuaţia B.V. după tipul $e^x = 1+x$; ($e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} +$ + ... şi se se reţin numai primii doi termeni), rezultă:

$$i = i_o\left[1 + \frac{\alpha z F}{RT}\eta - \left(1 - \frac{(1-\alpha) z F}{RT}\eta\right)\right] . \text{, sau } \quad i = i_o \frac{zF}{RT}\eta$$

de unde se obţine:

$$\eta = \frac{RT}{zFi_o} \cdot i \quad \text{sau} \quad \eta = K \cdot i \qquad \text{(VII.39)}$$

o relaţie formal analoagă cu legea lui Ohm.

In relaţia (VII.39), constanta K este cunoscută sub numele de "rezistenă de transfer" şi prin analogie cu rezistenţa exprimată de legea lui Ohm, K exprimă efectele care frînează trecerea unei particule încărcate (electron, ion...) prin stratul dublu electric.

Relaţia $\eta = \frac{RT}{z\ F\ i_o}$ i permite aprecierea "gradului de polarizabilitate a electrozilor. Electrozii al căror potenţial se modifică puţin cu trecerea curentului prin sistem, deci electrozii care dobîndesc un suprapotenţial mic se numesc electrozi greu polarizabili; cei care prezintă suprapotenţiale mari sînt electrozi uşor polarizabili. In acelaşi scop se foloseşte uneori exprimarea diferenţială:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{T,c_j} = \frac{RT}{zFi_o} \qquad \text{(VII.40)}$$

din care rezultă că pentru $i_o \longrightarrow \infty$, rezistenţa de transfer K şi suprapotenţialul η tind la zero; deşi prin interfază trece un curent exterior, electrodul nu se polarizează.

In cazul opus, cînd $i_o \longrightarrow 0$, $\partial\eta / \partial i \longrightarrow \infty$, potenţialul electrodului se depărtează de valoarea sa de echilibru chiar şi atunci cînd prin interfază trece un curent foarte mic; un astfel de electrod este "ideal polarizabil".

In cazurile reale i_o nu are nici valori infinit de mari, nici valori apropiate de zero; de aceea, polarizabilitatea este o mărime relativă. Cu ajutorul datelor din tabelul (VII.1) putem compara polarizabilitatea unor electrozi care funcţionează în aceleaşi condiţii practice: acelaşi mediu de reacţie, aceeaşi reacţie de electrod.

Tabelul VII.1:

Polarizabilitatea unor electrozi metalici, în condiţii experimentale identice

Metalul	Reacţia	Soluţia ionică	$\log i_o$ ($A\ cm^{-2}$)
Paladiu	H^+ / H_2	H_2SO_4	- 2,2
Platină	- " -	- " -	- 3,1
Mercur	- " -	- " -	-12,1
Wolfram	- " -	- " -	- 5,9
Plumb	- " -	- " -	-11,3

VII.3.3.1.- Determinarea curentului de schimb, i_o

Din cele spuse mai sus se constată că funcţia $\eta = f(i)$ prezintă două domenii de existenţă, exprimate prin $\eta = K.i$ (la supratensiuni mici) şi prin $\eta = a + b \log i$ (ecuaţia Tafel).

valabilă la suprapotenţiale mai mari. Ambele domenii pot fi reprezentate pe acelaşi grafic (figura VII.8) în coordonate η şi log i.

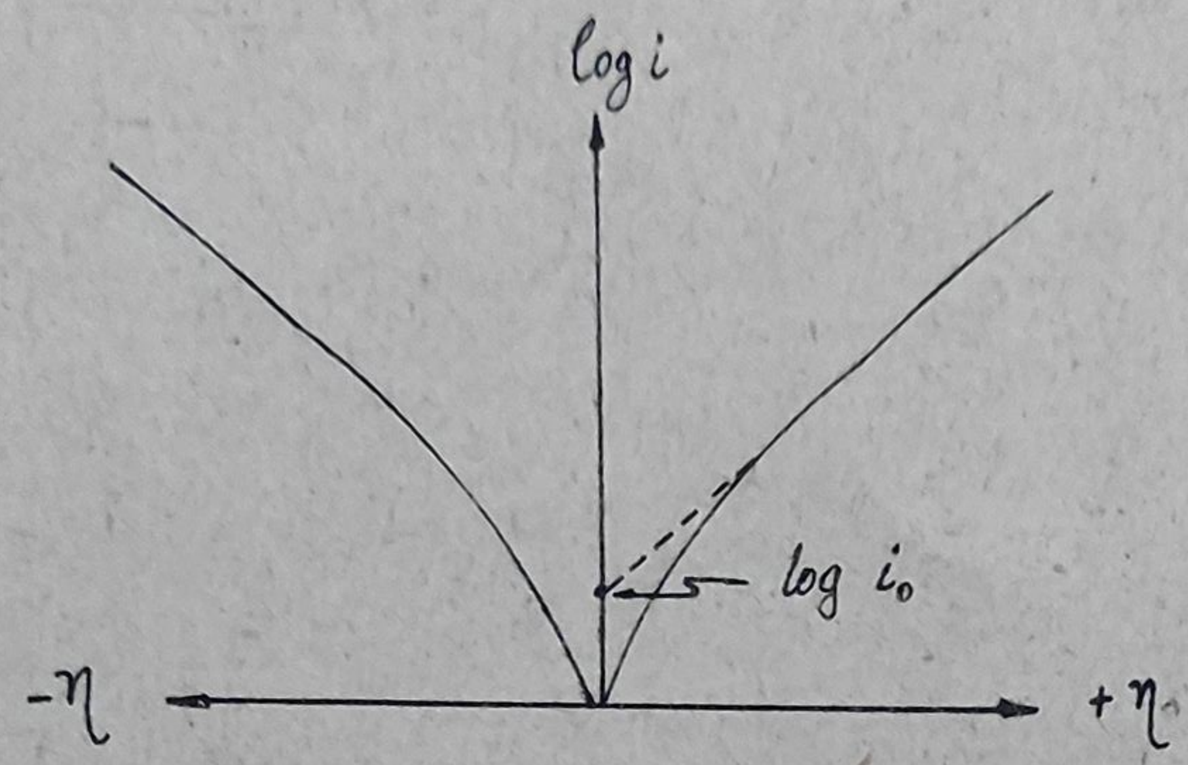


Fig. VII.8: Graficul funcţiei: $\eta = f(i)$ în coordonate η şi log i

Porţiunile liniare (domeniul Tafel) corespund ecuaţiei:

$$i = i_o \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT}\eta\right) \qquad \text{(VII.41)}$$

Dacă $\eta \longrightarrow 0$, $i \longrightarrow i_o$, atunci log i = log i_o; astfel, dacă se prelungeşte porţiunea liniară pentru $\eta = 0$, intersecţia cu ordonata ne va da log i_o. Dacă se pleacă de la ecuaţia:

$$i_A = i_o \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT}\eta\right) - i_o \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta\right)$$ şi se face derivata în raport cu η, se obţine:

$$\left(\frac{\partial i_A}{\partial \eta}\right)_{\eta\to 0} = i_o \exp\left(\frac{\alpha zF}{RT}\eta\right)\frac{\alpha zF}{RT} - i_o \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta\right)\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\right)$$

Pentru $\eta \to 0$, exponenţialele tind la 1, astfel că:

$$\left(\frac{\partial i_A}{\partial \eta}\right)_{\eta\to 0} = i_o\left(\frac{\alpha zF}{RT} + \frac{zF}{RT} - \frac{\alpha zF}{RT}\right) = i_o\frac{zF}{RT}, \text{ de unde:}$$

$$i_o = \left(\frac{\partial i_A}{\partial \eta}\right)_{\eta\to 0} \Big/ \frac{zF}{RT} \quad \text{sau} \quad i_o = \left(\frac{\partial i_A}{\partial \eta}\right)_{\eta\to 0} \cdot \frac{RT}{zF} \qquad \text{(VII.42)}$$

VII.3.3.2.- Determinarea factorului de transfer,

Considerînd o reacţie generală de tipul:

$$O + z\,e^- \rightleftharpoons R \qquad \text{(VII.43)}$$

în care O şi R reprezintă starea oxidată, respectiv starea redusă a unei specii chimice participantă la o reacţie de electrod, din ecuaţia cineticii electrochimice de transfer rezultă:

$$i_o = k_1 zFC_R \exp\left(-\frac{W_o - \alpha zF(\varepsilon_{ech} - \psi_1)}{RT}\right) \qquad \text{(VII.44)}$$

dar din ecuaţia lui Nernst:

$$\varepsilon_{ech} = \varepsilon^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_O}{C_R} \qquad \text{(VII.45)}$$

şi prin substituţie în (VII.44) se obţine:

$$i_o = k_1 zFC_R \exp\left(-\frac{W_o + \alpha zF\psi_1}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha zF}{RT} \cdot \frac{RT}{zF}\right) \ln \frac{C_O}{C_R}$$

Din această relaţie, prin logaritmare şi diferenţiere rezultă:

$$\left(\partial \ln i_o\right)_{C_O = ct.} = \partial \ln C_R - \alpha\, \partial \ln C_R$$

sau:

$$\left(\frac{\partial \ln i_o}{\partial \ln C_R}\right)_{C_O = ct.} = 1 - \alpha \qquad \text{(VII.46)}$$

In mod analog, pentru starea oxidată se obţine:

$$\left(\frac{\partial \ln i_o}{\partial \ln C_O}\right)_{C_R = ct.} = \alpha \qquad \text{(VII.47)}$$

VII.4.- Metode experimentale folosite în cinetica electrochimică

Studiile despre polarizarea electrozilor se bazează, în esenţă, pe determinarea funcţiei $i = f(\eta)$, care poate fi stabilită prin mai multe metode:

A.- metode staţionare;

B.- metode evolutive.

In prima categorie sînt incluse metode independente de timp; în cea de a doua grupă timpul este variabila principală.

Alegerea metodei pentru determinarea funcţiei i=f(η) depinde de vitezele relative ale procesului electrochimic, de transferul de masă din soluţie (deci de difuzie) şi de transferul de sarcină prin interfază.

In procesele electrochimice în care difuzia este stadiul lent deci în procesele în care polarizarea de concentraţie este mare, fenomenele de la interfază vor fi complet maşcate. Pentru a le pune în evidenţă se va folosi o metodă nestaţionară care va permite studierea fenomenului într-un timp foarte scurt, astfel ca eroarea introdusă de fenomenul cel mai lent să fie neglijabilă. In această grupă se folosesc două variante: a/ <u>varianta tranzitorie</u>, care permite efectuarea măsurării într-un timp foarte scurt (circa 10^{-6} s); b/ <u>varianţa evolutivă lentă</u>, în care timpul în care se efectuează este ceva mai lung (cîteva secunde).

Dacă polarizarea de difuzie este nesemnificativă se poate folosi o metodă staţionară.

A.- <u>Metode staţionare</u> - se aplică în două variante, după mărimea imprimată şi mărimea măsurată:

a.- <u>metoda potenţiostatică</u>, caracterizată prin fixarea unui potenţial constant şi observarea variaţiei curentului în timp.

Schema bloc a acestei metode este redată în fig.VII.9(a).

In tehnica actuală se foloseşte un potenţiostat electronic care, în principiu, este compus dintr-un amplificator cu

reacţie negativă, cu impedanţa de intrare foarte mare şi cu impedanţa de ieşire foarte mică.

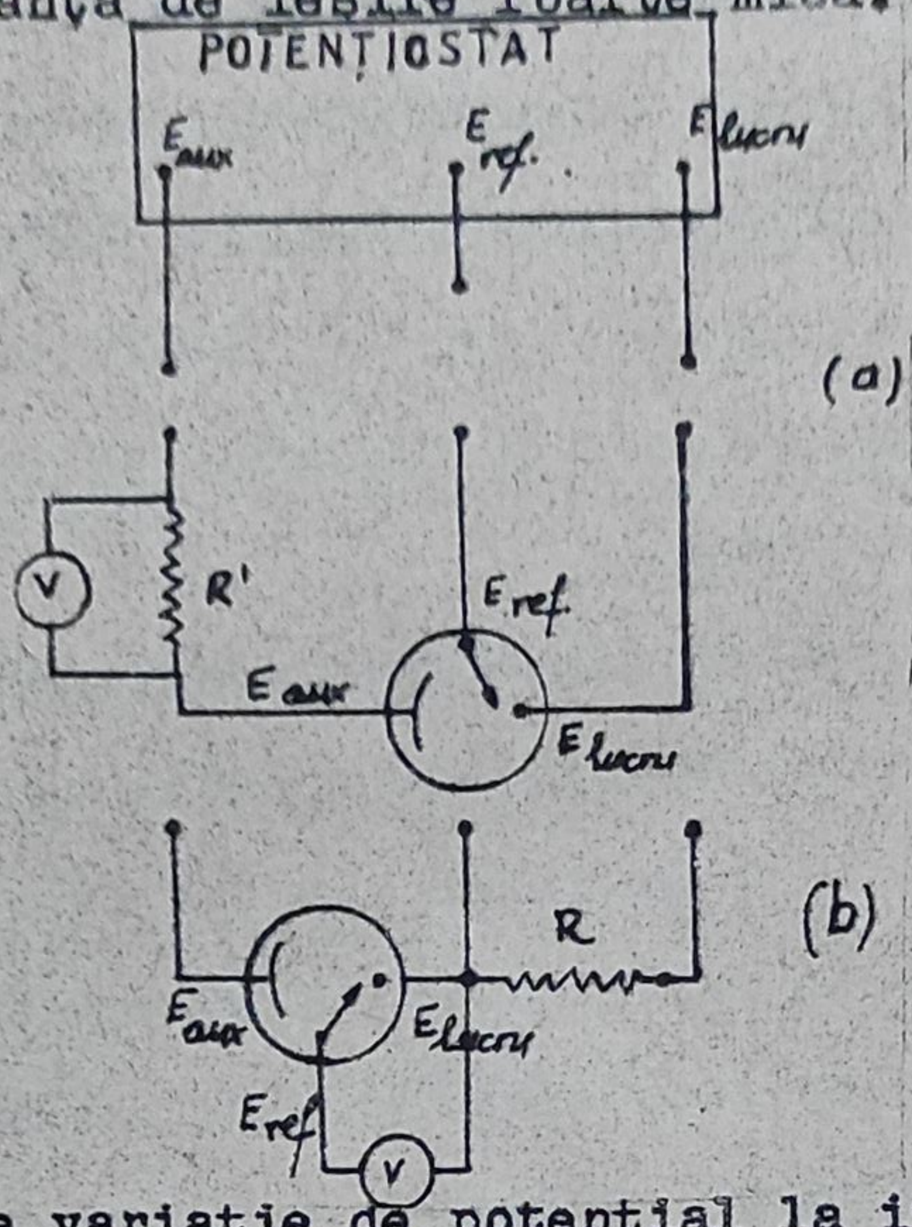


Fig. VII.9,a, b: Schema bloc a montajelor potenţiostatic (a) şi galvanostatic (b).

Orice variaţie de potenţial la intrarea amplificatorului produce un semnal puternic la ieşire, în al cărui circuit se găseşte dispozitivul de electroliză căruia i se aplică un curent între electrodul auxiliar şi electrodul de lucru, astfel ca potenţialul electrodului de studiat să fie menţinut constant, la o valoare fixată iniţial. Electrolizorul are trei electrozi: E_{lucru} = care este electrodul studiat; E_{ref} = care este, de exemplu, electrodul de calomel saturat; E_{aux} = este un electrod auxiliar. Potenţiostatul menţine constant potenţialul electrodului de studiat şi îl măsoară faţă de electrodul de referinţă şi corectează orice abatere, printr-un curent aplicat prin electrodul auxiliar. Răspunsul poate fi foarte rapid, de ordinul μs, astfel că potenţialul se poate considera constant.

După valoarea căderii de potenţial la bornele rezistenţei R' se poate aprecia curentul necesar pentru a menţine potenţialul electrodului de studiat la valoarea constantă.

Curba $i = f(t)_{\varepsilon = const}$ se obţine cu ajutorul unui înregistrator electronic.

b.- <u>metoda galvanostatică</u>

Cu acelaşi aparat descris mai înainte (cu posibilităţi multiple de folosire) se poate realiza şi montajul galvanostatic, prin modificarea conexiunilor (fig. VII.9,b).

Aparatul imprimă în electrolizor un curent constant, între electrodul de lucru şi electrodul auxiliar şi apoi se măsoară variaţia în timp a potenţialului electrodului, în raport cu electrodul de referinţă.

Funcţia $\varepsilon = f(t)_{i=const}$ poate fi,deasemenea, înregistrată automat.

B.- <u>Metode evolutive</u>

Aceste metode, de tranziţie, se bazează pe trecerea electrodului studiat de la o stare staţionară la altă stare staţionară, timp în care interfaza se află în stare de tranziţie, care este o funcţie de timp.

Metodele de tranziţie se bazează, în general, pe aplicarea unui impuls de potenţial sau de curent şi urmărirea în timp a "răspunsului" electrodului. In practică se pot folosi mai multe tipuri de impulsuri, cele mai obişnuite fiind cele de forma indicată în fig. VII.10(a). Impulsurile pot fi singulare (fig. VII.10,a) sau periodice (ca în fig.VII.10,b).

In figura (VII.11) sînt redate două tipuri de impulsuri precum şi răspunsurile respective date de electrod: a/ impuls de curent şi b/ impuls de tensiune.

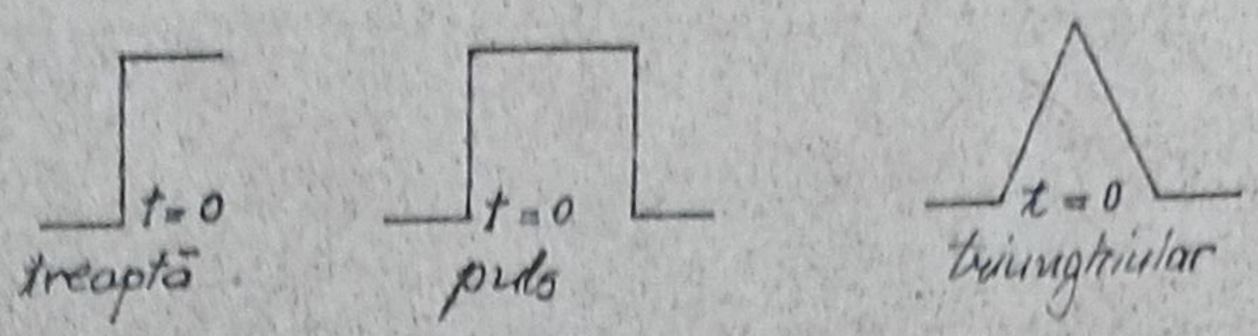


Fig. VII.10 a, b: Tipuri de impulsuri folosite în metodele de tranziţie.

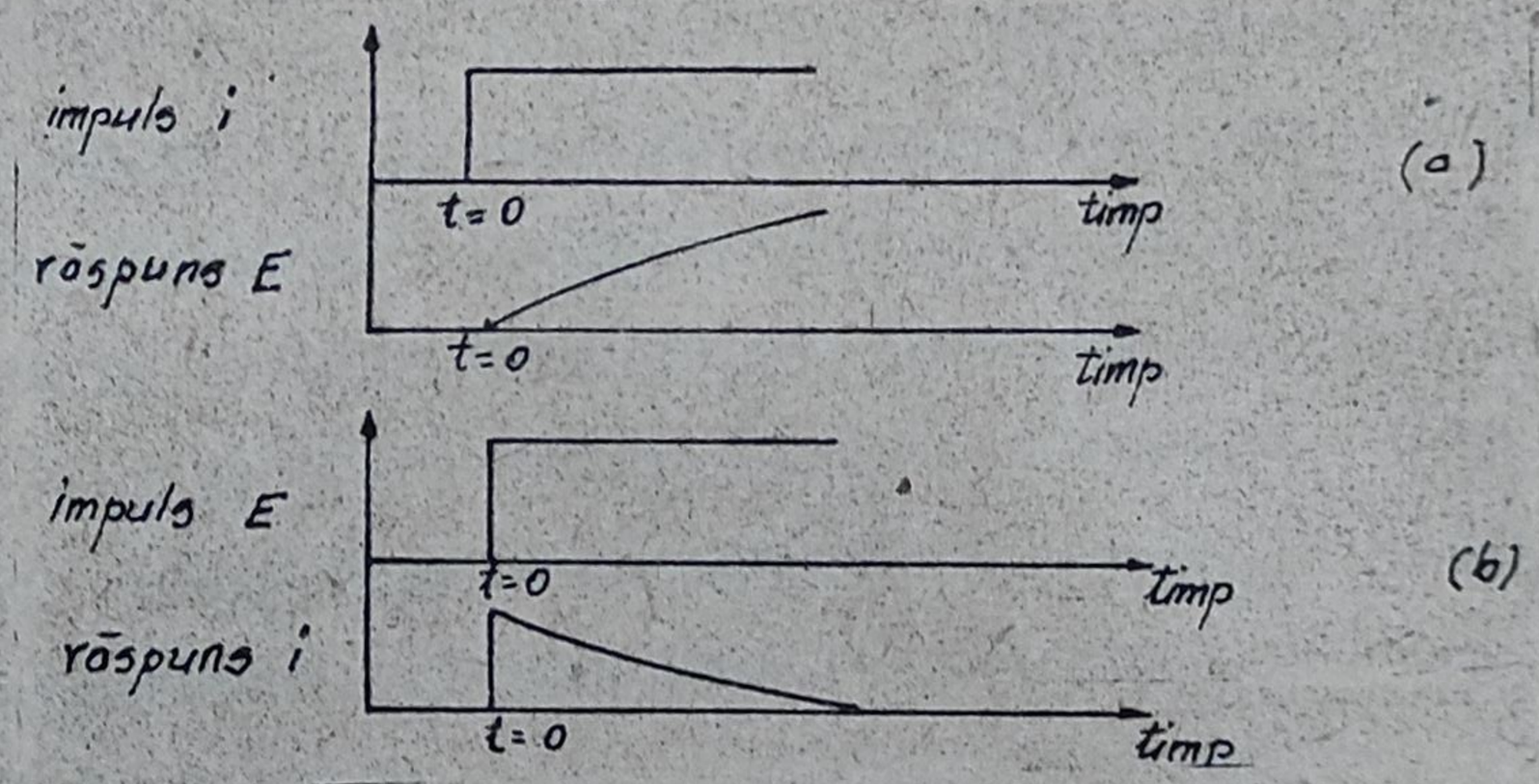


Fig. VII.11 a,b: Corelarea impulsurilor şi răspunsurilor electrodului în timp.

CAPITOLUL VIII:

COROZIUNEA METALELOR

VIII.1.- Introducere

Instalaţiile industriale şi utilajele metalice, metalele în general, se găsesc în contact direct cu diferite medii chimic agresive, cum ar fi atmosfera umedă, substanţe chimice, soluţii, gaze, etc.

Din punct de vedere termodinamic sistemele metal-agent agresiv sînt mai puţin stabile decît compuşii chimici sau oxizii care rezultă din interacţiunea lor, astfel că metalele se corodează cu viteze mai mari sau mai mici, în funcţie de o serie întreagă de factori care pot influenţa interacţiunea metal-agent coroziv.

Pagubele produse de coroziune, calculate numai după costul metalului distrus, sînt extrem de mari dar ele nu reprezintă decît o mică parte din pagubele generale provocate de coroziune dacă se ţine seama de faptul că metalul respectiv face parte din instalaţii şi utilaje industriale, cu valori mult mai mari. Astfel, mai mult decît metalul respectiv costă oprirea instalaţiilor productive, repararea acestora, supradimensionarea lor în vederea asigurării unei funcţionări nepericuloase, etc.

Agenţii corozivi cei mai activi sînt: atmosfera (în special cînd este umedă şi poluată), diferitele soluţii chimice folosite în procesele tehnologice, mediile poluate, iar pentru instalaţiile îngropate în sol periculoase sînt apele subterane, acizii solului şi în zonele electrificate, periculoşi sînt curenţii vagabonzi.

Coroziunea ar putea fi clasificată după aspectul distrugerilor pe care le provoacă; astfel există:

a).- coroziune continuă, cînd întreaga suprafaţă a metalului este corodată;

b).- coroziunea locală, cînd numai anumite porţiuni ale metalului sînt supuse procesului de coroziune.

Coroziunea continuă poate fi uniformă sau neuniformă după cum grosimea stratului de metal corodat este aceeaşi pe toată suprafaţa piesei sau diferită.

Coroziunea locală se poate clasifica în:

a/.- coroziune în pete;

b/.- coroziune în plăgi;

c/.- coroziune în puncte;

d/.- coroziune intercristalină;

e/.- coroziune transcristalină.

Aceste clasificări sînt numai calitative şi servesc pentru a stabili aspectul general al coroziunii.

VIII.2.- Indici de coroziune

Cantitativ coroziunea poate fi apreciată prin aşa-numiţii "indici de coroziune". In acest scop se folosesc:

a/.- <u>indicele gravimetric</u>, definit prin $K_g = \frac{\Delta g}{S \cdot t}$ (VIII.1)

în care Δg= variaţia masei piesei metalice corodate; S= suprafaţa piesei; t=timpul de coroziune. Acest indice de coroziune se exprimă în $g\ m^{-2}h^{-1}$ sau în $mg\ dm^{-2}zi^{-1}$ după cum viteza procesului este mai mare sau mai mică. Indicele gravimetric poate fi pozitiv ($K_g^{(+)}$) sau negativ ($K_g^{(-)}$), după cum masa piesei supusă coroziunii creşte (produşii de coroziune rămîn

pe piesă) sau scade (produşii de coroziune sînt îndepărtaţi).

b).- <u>indicele volumetric, definit prin</u> :

$$K_v = \frac{\Delta v}{S.t} \qquad \text{(VIII.2)}$$

Acest indice se foloseşte în cazul în care în procesul de coroziune rezultă un gaz care poate fi calculat şi măsurat;

Δv = volumul de gaz rezultat în urma coroziunii; S şi t au aceleaţi semnificaţii ca mai înainte. Indicele de coroziune volumetric se exprimă în $cm^3.cm^{-2}zi^{-1}$ sau în alte unităţi convenţionale.

c).- <u>indicele de penetraţie</u>, definit prin:

$$p = \frac{d}{t} \qquad \text{(VIII.3)}$$

în care d=micşorarea grosimii probei ca rezultat al coroziunii; t=timpul. Acest indice se exprimă obişnuit în $mm.an^{-1}$ şi reprezintă micşorarea grosimii unei piese metalice, datorată coroziunii acesteia în timp de un an. Indicele de penetraţie exprimă în mod sugestiv micşorarea dimensiunilor pieselor metalice corodate, în timp şi permite aprecierea duratei de funcţionare sigură a instalaţiilor pînă la limita de siguranţă sau pînă în momentul în care se impune repararea sau înlocuirea.

Intre indicele gravimetric şi cel de penetraţie există legătura:

$$p = \frac{K_g}{\rho} \qquad \text{(VIII.4)}$$

în care K_g = indicele gravimetric; ρ =densitatea metalului din care este confecţionată piesa corodată;

De fapt, $p = \frac{K_g \cdot 8,76}{\rho}$, în care p se măsoară în mm an^{-1}, K_g în g $m^{-2}h^{-1}$ iar ρ în g cm^{-3}.

Pe baza acestor indici de coroziune s-au întocmit tabele în care, diferitele materiale din care sînt confecţionate piesele corodate, sînt clasificate sub aspectul coroziunii, în clase de stabilitate sau pe o scară de rezistenţă la coroziune.

VIII.3.- Coroziunea sub acţiunea oxigenului

Coroziunea exercitată de atmosfera oxidantă este foarte importantă datorită suprafeţei mari de contact dintre obiectele supuse coroziunii şi mediul coroziv. Dar, pentru unele instalaţii, viteza de coroziune în atmosferă creşte foarte mult sub influenţa temperaturii, aşa cum este cazul instalaţiilor care lucrează la temperaturi înalte: cazane, furnale, schimbătoare de căldură şi alte asemenea utilaje care funcţionează în regim termic special.

Procesul esenţial al coroziunii atmosferice este oxidarea stratului superficial al metalului şi creşterea grosimii stratului de oxid care, în unele cazuri asigură o oarecare protecţie, dar în cele mai multe împrejurări contribuie la accelerarea coroziunii şi se soldează cu distrugerea rapidă a instalaţiei.

Mecanismul de formare şi creştere a stratului de oxid a fost explicat pe baza unei teorii iono-electronice, care conduce la o relaţie ce exprimă creşterea stratului de oxid după o lege parabolică. Prevederile acestei teorii şi legitatea creşterii stratului de oxid au fost verificate în practică, deşi în această privinţă mai acţionează şi alte legi de creştere, mai puţin generale.

In practică s-au verificat trei legi după care se produce

formarea şi creşterea stratului de oxid la diferite metale şi aliaje:

a/.- <u>legea liniară</u>, exprimată prin:

$$K = \frac{dy}{dt} \qquad \text{(VIII.5)},$$

care, prin integrare conduce la:

$$y = K\,t + C \qquad \text{(VIII.5,a)}$$

în care y = grosimea stratului de oxid, t = timpul;

b/.- <u>legea parabolică</u>:

$$\frac{d\,y}{d\,t} = \frac{K}{y} \qquad \text{(VIII.6)}$$

sau:

$$y^2 = 2\,K\,t \qquad \text{(VIII.6,a)}$$

c/.- <u>legea logaritmică</u>:

$$\frac{d\,y}{d\,t} = \frac{K}{e^y} \qquad \text{(VIII.7)}$$

sau

$$y = \ln K\,t \qquad \text{(VIII.7,a)}$$

Reprezentate grafic, cele trei funcţii apar ca în figura (VIII.1), probînd viteze de coroziune diferite şi implicit metode diferite de protecţie anticorozivă.

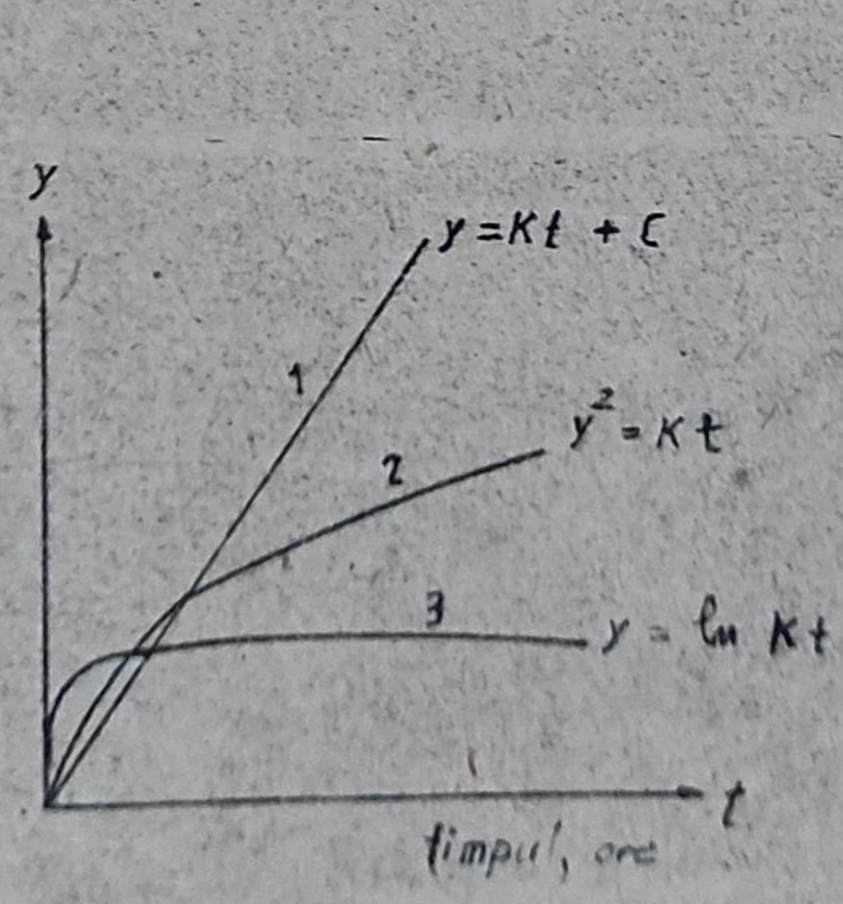


Fig. VIII.1: Legile oxidării metalelor în aer.
1-legea liniară;
2-legea parabolică;
3-legea logaritmică.

VIII.4.- Privire generală asupra coroziunii electrochimice

Suprafaţa metalelor, aflată în contact îndelungat cu soluţii de electroliţi (caz foarte frecvent în practică), se corodează printr-un mecanism electrochimic. Metalul supus coroziunii prezintă la exterior zone anodice şi zone catodice care, împreună, constituie un ansamblu de microelemente galvanice, zonele anodice constituind sediul procesului de coroziune. Influenţa microelementelor galvanice pe suprafaţa metalului, microelemente avînd o natură electrochimică destul de variată, a fost pusă în evidenţă de studiul coroziunii electrochimice a metalelor care conţin mici cantităţi de impurităţi din alte metale.

In fig.(VIII.2) este reprezentată viteza de coroziune în funcţie de timp pentru piese de zinc pur şi din zinc cu diferite impurităţi, în contact cu o soluţie de acid sulfuric.

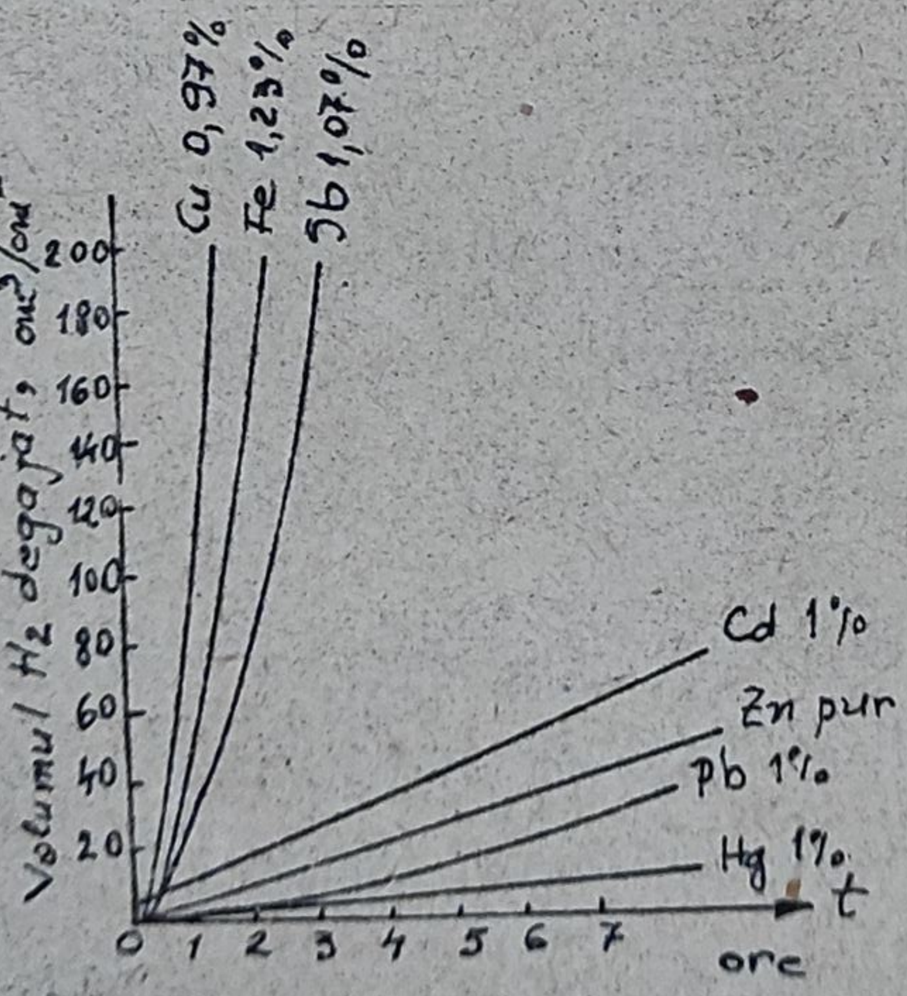


Fig.VIII.2: Influenţa impurităţilor asupra vitezei de coroziune a zincului pur, în soluţie acid sulfuric 0,25 molar.

Din grafic rezultă că prezenţa unor impurităţi, în cantităţi destul de mici, poate accelera destul de mult coroziunea, favorizînd descărcarea hidrogenului. Unele impurităţi ca Pb,

Mg, etc., acţionează ca inhibitori de coroziune din cauza supraprapotenţialului pe care aceste metale îl prezintă faţă de descărcarea hidrogenului. Nici zincul pur nu este perfect stabil în contact cu soluţia de acid sulfuric, ceea ce denotă existenţa unei instabilităţi termodinamice a zincului, dar viteza de coroziune în anumite împrejurări este foarte mică şi astfel, practic, metalul poate fi considerat rezistent la coroziune. Impurităţile din structura unui metal pot accelera mult viteza de coroziune dar la această creştere pot contribui şi alţi factori, cum ar fi, de exemplu, unele asimetrii în structura cristalină a metalului, care pot conduce la apariţia zonelor anodice şi catodice şi pot provoca o creştere a coroziunii datorită formării unor microelemente galvanice de natură fizică.

Indiferent de natura cauzelor care produc apariţia, pe suprafaţa metalului, a zonelor anodice şi catodice, schimbul ionic şi electronic la interfaza metal-soluţie constituie un proces electrochimic iar coroziunea se va produce conform legilor cineticii electrochimice.

La interfaza metal-soluţie apar potenţiale electrice anodice şi catodice care, chiar dacă nu pot fi întotdeauna măsurate separat, conduc la apariţia unor potenţiale staţionare de coroziune şi a unui curent de coroziune, care caracterizează procesul sub aspect electrochimic. Sistemele în care se produce coroziunea electrochimică şi reacţiile care au loc pot fi foarte variate; în linii generale, reacţiile electrochimice ar putea fi clasificate în cîteva categorii de procese, corespunzătoare coroziunii metalelor în soluţii cu compoziţii diferite, exemple:

$$2\ Na + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ NaOH + H_2\uparrow$$

$$Cd + H_2SO_4 \longrightarrow CdSO_4 + H_2\uparrow$$

$$Zn + 2\ NaOH \longrightarrow Na_2Zn + H_2\uparrow$$

Aceste reacţii corespund coroziunii (dizolvării) a trei metale în trei medii diferite (apă, $H_2SO_{4\ aq}$, $NaOH_{aq}$), cu caracter neutru, acid şi respectiv bazic, toate trei producîndu-se cu degajare de hidrogen pe suprafaţa metalului.

$$2\ Fe + 2\ H_2O + O_2 \longrightarrow 2\ Fe(OH)_2$$

$$2\ Ni + 2\ H_2O + O_2 \longrightarrow 2\ Ni(OH)_2$$

acest grup de reacţii exprimă coroziunea Fe şi a Ni, în apă, cu consum de oxigen dizolvat în soluţie.

$$Sn + CuSO_4 \longrightarrow SnSO_4 + Cu$$

$$Fe + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 3\ FeSO_4$$

$$3\ Cu + 8\ HNO_3 \longrightarrow 3\ Cu(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$$

Aceste trei reacţii exprimă fiecare coroziunea prin substituţia metalului din soluţie, schimbarea de valenţă, disocierea agentului coroziv.

Toate aceste reacţii sînt de natură electrochimică, conjugate, care conduc la coroziunea unor metale. Reacţiile redau corect bilanţul de masă dar nu dau nici o indicaţie privitoare la mecanismul procesului de coroziune.

VIII.5.- Diagrame de echilibru electrochimic

Diagramele în coordonate "potenţial ÷ pH," cunoscute sub numele "diagrame Pourbaix", indică potenţialele reversibile ale diferitelor metale în raport cu E.S.H., la temperaturi şi presiuni date, în funcţie de pH-ul soluţiei. Diagramele

Pourbaix indică limitele stabilităţii termodinamice a metalelor în soluţii care conţin ionii metalici, ionii apei şi produşii de reacţie, în funcţie de pH-ul soluţiei.

Potenţialele de echilibru au fost calculate pe baza entalpiei libere de reacţie şi din solubilitatea produşilor de reacţie. Limitele stabilităţii apei sînt redate în diagrama de pe figura (VIII.3).

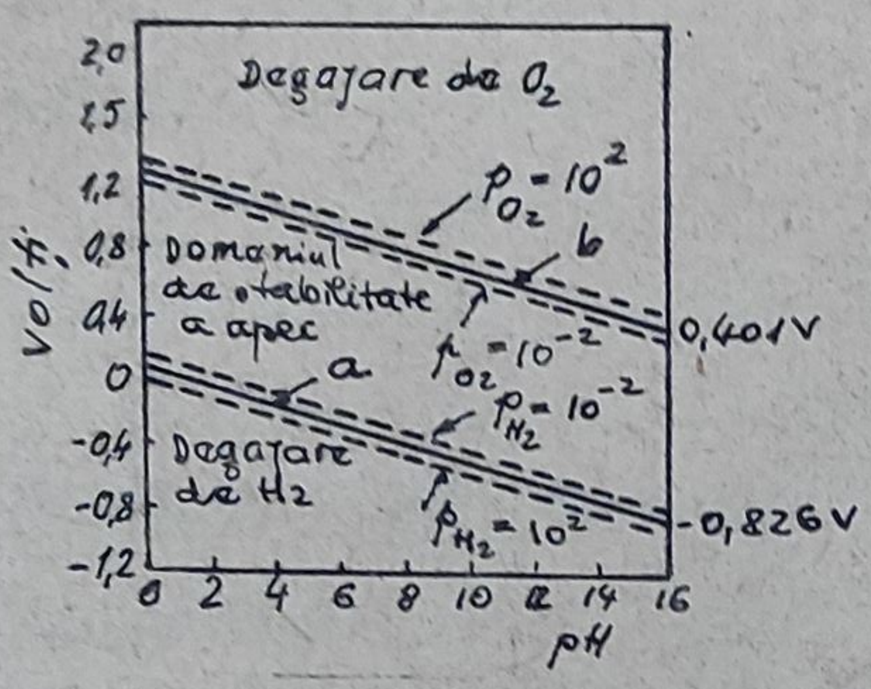


Fig. VIII.3: Potenţialele reversibile ale electrozilor de hidrogen şi oxigen, în funcţie de pH-ul soluţiei, la 25°C şi la presiunile indicate pe diagramă.

Potenţialul de echilibru al electrozilor de hidrogen şi oxigen sînt funcţii liniare de pH şi conform ecuaţiilor:

$$\varepsilon_{H_2} = -0{,}05918\ pH \quad \text{şi} \quad \varepsilon_{O_2} = 1{,}22700 - 0{,}05918\ pH\ ,$$

corespund liniilor a şi b, calculate pentru fugacitatea gazelor respective egală cu unitatea şi notată pe fig.(VIII.3) prin linii mai groase. Pentru un anumit pH între 0 şi 14, diagrama arată potenţialul la care electrodul de H_2, respectiv O_2, este în echilibru. La un pH dat orice punct situat sub linia a şi deasupra liniei b corespunde degajării de hidrogen şi respectiv oxigen gazos, deci corespunde electrolizei apei iar orice punct cuprins între liniile a şi b corespunde domeniului de stabilitate a apei.

Pe fondul acestei diagrame se suprapun diagramele de

echilibru pentru diferite metale, calculate în funcţie de pH-ul soluţiei.

Reprezentarea grafică (VIII.4) prezintă diagrama fierului, ca fiind unul din metalele cele mai utilizate în practică. Modul de interpretare a acestor diagrame este următorul:

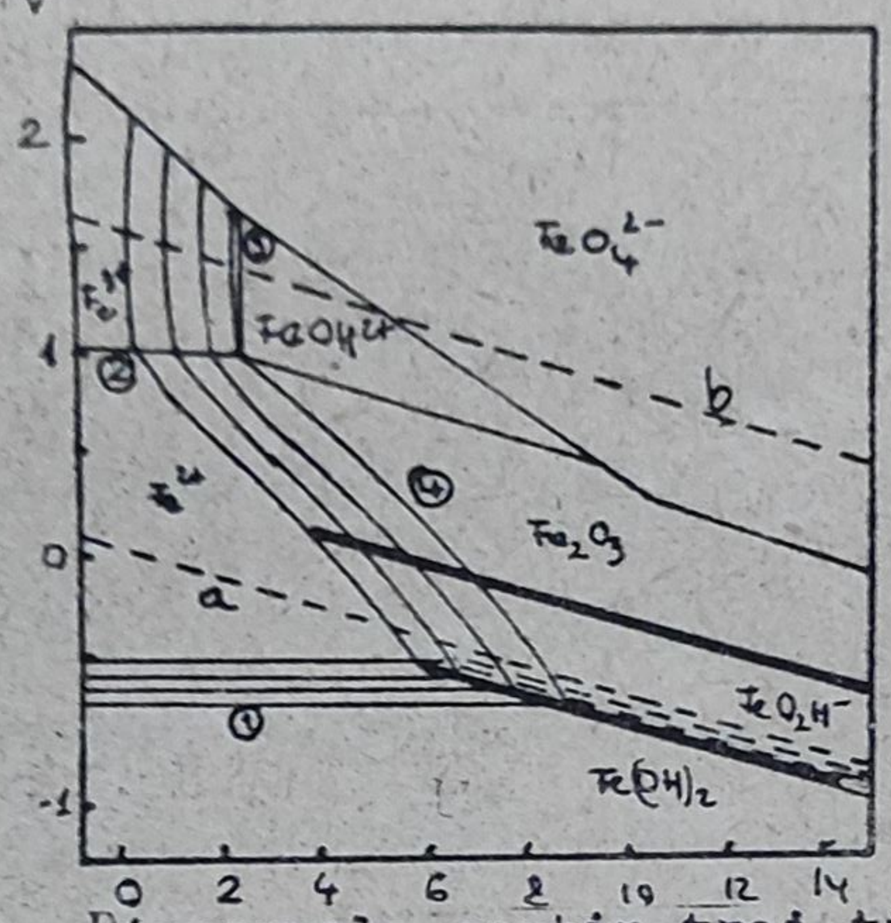


Fig. VIII.4: Diagrama potenţial ÷ pH a sistemului Fe/H_2O, la 25°C.

Diagramele conţin trei tipuri de linii, care delimitează diferitele domenii:

a/.- <u>linii orizontale</u>; acestea delimitează echilibrul unei reacţii cu schimb de electroni, fără participarea ionilor H^+ sau HO^- (de exemplu: $Fe^0 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2\ e^-$ şi $Fe^{2+} - 1\ e^- \rightleftharpoons Fe^{3+}$).

Pentru orice punct ale cărui coordonate potenţial ÷ pH îl situează sub linia orizontală (1), fierul este stabil. Deplasarea acestui punct pe verticală (la un anumit pH), peste linia (1), corespunde ionizării fierului la Fe^{2+}: $Fe^0 \longrightarrow Fe^{2+}$. Deplasarea punctului, în continuare, peste orizontala (2) corespunde oxidării ionilor Fe^{2+} la Fe^{3+}: $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$, deci unei reacţii cu schimb de electroni, fără participarea ionilor H^+ şi HO^-.

b/.- <u>linii verticale</u> acestea corespund echilibrului unei reacţii numai cu participarea ionilor H^+ şi HO^-. La un

potenţial dat, depăşirea liniei (3) corespunde reacţiei:

$Fe^{3+} + HOH \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H^+$.

e/.- <u>linii oblice</u>; acestea delimitează echilibrul unei reacţii cu schimb de electroni şi cu participarea ionilor H^+ şi HO^-, de exemplu, familia de linii (4) corespunde reacţiei:

$$2\ Fe^{2+} + 3\ H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 6\ H^+ + 6\ e^-$$

Diagrama (VIII.4) conţine "familii" de linii de acelaşi fel, corespunzînd unor concentraţii diferite de ioni. Aşa de exemplu liniile (1) corespund concentraţiilor ionilor Fe^{2+} egale cu 10, 10^{-2}, 10^{-4} şi 10^{-6} moli Fe^{2+}/litru.

Pe diagramă apar delimitate diferite domenii în care există anumite specii ionice, *posibile* în domeniul de pH şi în domeniul de potenţiale indicate pe diagramă (exemplu: Fe^{2+}, Fe^{3+}; Fe_2O_3, $Fe(OH)_2$, etc.). Diagramele Pourbaix se pot reprezenta şi în mod simplificat, indicînd domeniile în care un metal este inatacabil, domeniile de coroziune, domeniile de pasivitate, etc.(cf.Fig.VIII.5).

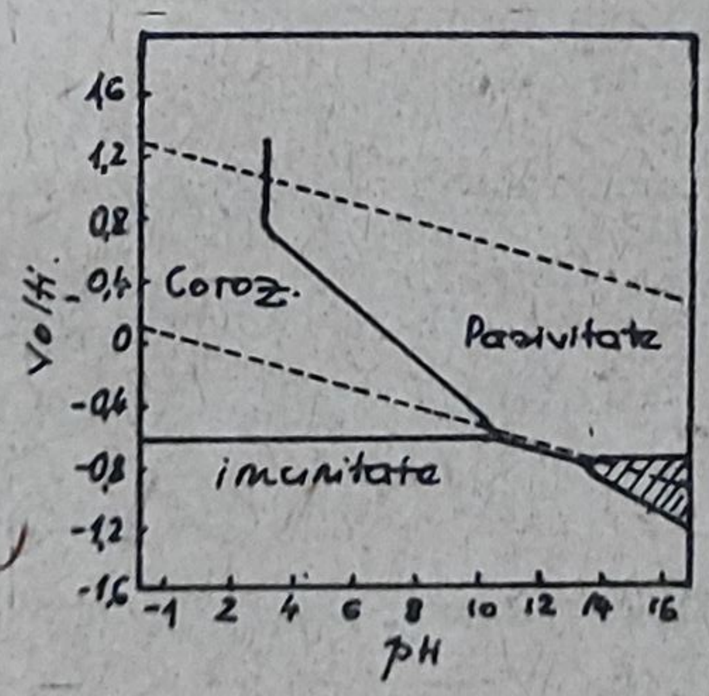


Fig. VIII.5: Diagramă potenţial-pH (Porbaix) simplificată pentru sistemul Fe/H_2O (conc.Fe^{2+}=10^{-6} mol.l^{-1}): zona haşurată=coroziune cu formare de feriţi.

Acest tip de diagrame dă indicaţii numai asupra posibilităţii reacţiilor din punct de vedere termodinamic, dar ele nu permit să se stabilească dacă o reacţie posibilă va avea loc şi în mod real, deoarece ar fi posibil ca ea să fie împiedicată de cinetica proceselor de electrod. De asemenea,

domeniul de pasivitate este probabil dar diagrama nu indică dacă este şi real sau va fi obstrucţionat de o solubilitate mare a produşilor de coroziune.

Diagramele Porbaix delimitează teoretic domeniile de imunitate, de coroziune, de pasivitate, pentru diferite metale şi aceste diagrame sînt utile ca bază de cercetare în cinetica proceselor de coroziune.

VIII.6.- Cinetica coroziunii electrochimice

Viteza proceselor de electrocoroziune se poate aprecia, pentru sisteme relativ simple, pe baza curbelor de polarizare, stabilite la capitolul "Cinetica electrochimică". Totuşi, sînt de reţinut cîteva cazuri tipice de coroziune, care pot fi studiate foarte bine pe baza curbelor de polarizare.

A.- Coroziunea metalelor omogene

Noţiunea de "metal omogen" este teoretică deoarece, în practică, nu se întîlnesc metale cu structuri perfect omogene. Starea de "metal omogen" se poate atribui amalgamelor unor metale, datorită faptului că dispersia metalului în mercurul lichid, cu o suprafaţă perfectă, se apropie, din punctul de vedere al proprietăţilor şi comportării, de un metal teoretic omogen.

Coroziunea metalului omogen prezintă interes prin aceea că permite interpretarea mecanismului electrochimic al coroziunii şi astfel furnizează date pentru înţelegerea mecanismelor de coroziune mai complicate (de exemplu cele care au loc pe suprafeţe cu structuri eterogene).

In cazul unui amalgam de zinc, în mediu acid (de exemplu, în soluţie de H_2SO_4), au loc reacţiile chimice conjugate:

$$Zn^0 + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$$

cu formare de sare şi degajare de hidrogen. Mecanismul corozîunii metalului, considerat pur şi omogen, poate fi studiat comparînd comportarea electrodului metalic cu potenţial electronegativ (Zn), cu a unui electrod reversibil de hidrogen faţă de un mediu acid.

Pe un electrod de hidrogen, aflat într-o soluţie acidă, pot avea loc două reacţii simultane, în sensuri contrare: ionizarea H_2 şi reducerea ionilor de hidrogen,

$$\frac{1}{2} H_2 \longrightarrow H^+ + 1\,e \quad ; \quad H^+ + 1\,e \longrightarrow \frac{1}{2} H_2$$

La echilibru, cele două reacţii decurg cu viteze egale: $i_1 = i_2 = i_o$ (i_o = curentul de schimb), în care condiţii $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{rev}$, $i_{ext} = 0$ iar $\eta = 0$. In aceste condiţii compoziţia şi potenţialul sistemului nu variază în timp.

Pe suprafaţa amalgamului de zinc, în contact cu mediul acid, sînt posibile următoarele reacţii elementare:

$Zn^0 \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$ şi $Zn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Zn^0$

Tinînd seama de faptul că dizolvarea zincului are loc cu degajare de hidrogen pe amalgamul în contact cu acidul sînt posibile patru reacţii elementare fiecare cu curenţii corespunzători:

$H^+ + e \longrightarrow 1/2\,H_2$ $\quad \vec{i}_1$; $1/2\,H_2 \longrightarrow H^+ + e$ $\quad \overleftarrow{i}_1$

$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e$ $\quad \vec{i}_2$; $Zn^{2+} + 2\,e \longrightarrow Zn$ $\quad \overleftarrow{i}_2$

Dacă metalul se dizolvă spontan în acid cu degajare de hidrogen viteza de dizolvare (măsurată prin densitatea de curent):

$$i_2 = \vec{i}_2 - \overleftarrow{i}_2$$

va fi egală cu viteza de degajare a H_2:

$$i_1 = \vec{i}_1 - \overleftarrow{i}_1$$

Dar, $i_1 = i_2 = i_s$, i_s fiind curentul staţionar de coroziune.

Potenţialul ε_s pe care îl dobîndeşte electrodul de Zn în timpul dizolvării (dizolvare care are loc cu viteza i_s)este numit "potenţial staţionar" (în literatura de specialitate acestui potenţial staţionar i se mai spune "potenţial mixt", "potenţial mediu" sau "potenţial comun"). Cînd electrodul capătă valoarea potenţialului staţionar, ε_s , vom avea: $\vec{i}_1 - \overleftarrow{i}_1 = \vec{i}_2 - \overleftarrow{i}_2$, saz: $\vec{i}_1 + \overleftarrow{i}_2 = \overleftarrow{i}_1 + \vec{i}_2$: suma vitezelor reacţiilor catodice este egală cu suma vitezelor reacţiilor anodice. Cele patru reacţii de electrod posibile pot fi reprezentate grafic în funcţie de potenţialul electrodului, cu ajutorul curbelor de polarizare redate în fig. VIII.6.

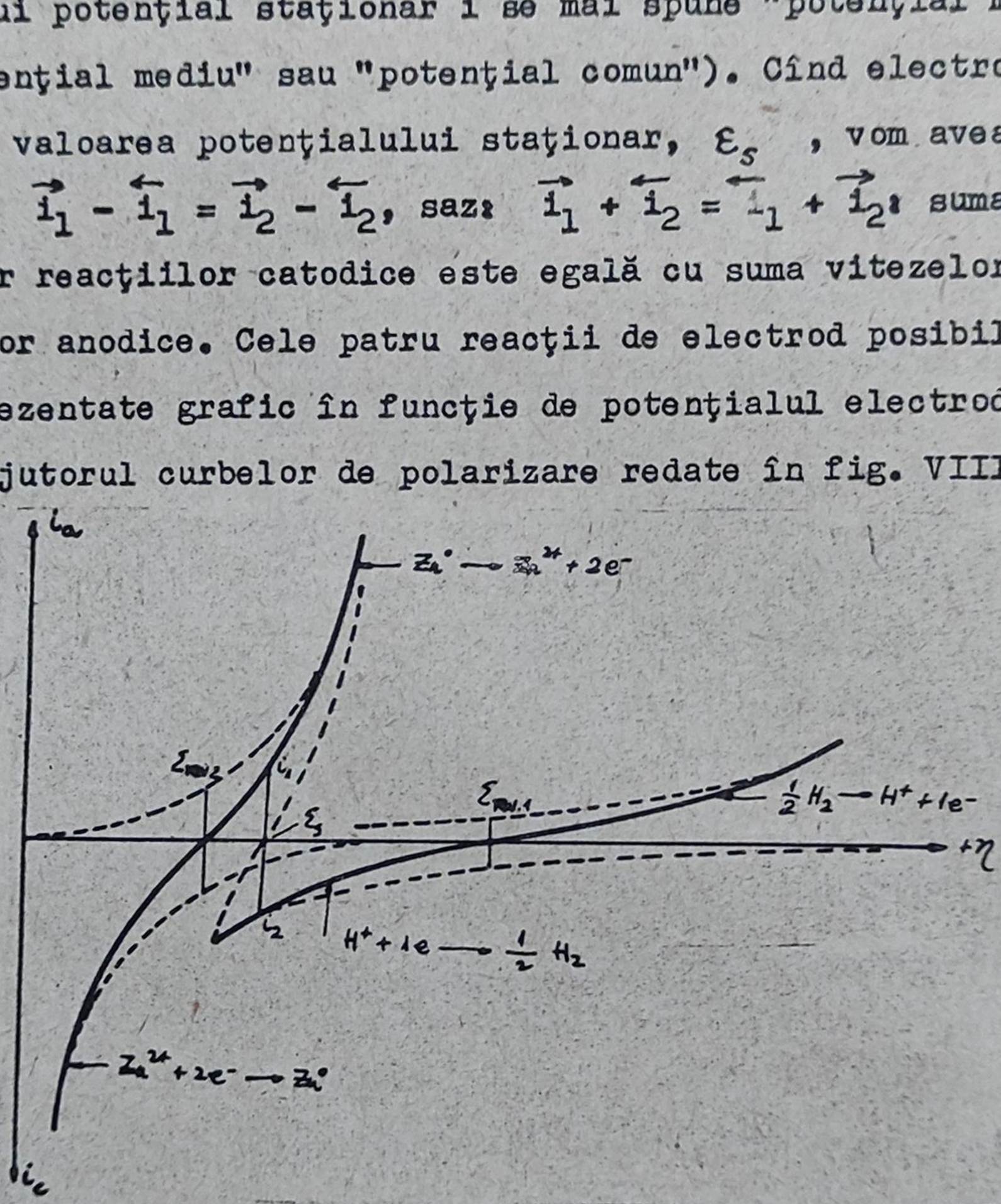


Fig. VIII.6: Diagrama de polarizare a zincului în soluţie acidă.

Pentru zinc este predominant procesul anodic (de dizolvare); pentru H_2 este predominant procesul catodic (de reducere a ionilor de H^+).

Deoarece ambele reacţii au loc pe acelaşi electrod

(amalgamul de zinc) potenţialul la care se va stabili electrodul va fi " potenţialul staţionar" ε_s , pentru care $i_1 = i_2$. Acest potenţial poate fi determinat experimental faţă de un electrod de referinţă (de exemplu faţă de electrodul de calomel saturat), folosind o metodă clasică (de exemplu metoda compensaţiei).

Aceasta este starea de coroziune spontană, care se defineşte ca fiind acea coroziune care se manifestă la contactul metal-soluţie acidă, pentru un curent $i_{ext} = 0$.

Diagrama din fig. VIII.6 poate fi simplificată dacă se reţin numai acele ramuri ale curbelor de polarizare care corespund reacţiei dominante, adică ramura anodică pentru dizolvarea zincului şi ramura catodică pentru degajarea hidrogenului.(fig. VIII.7.)

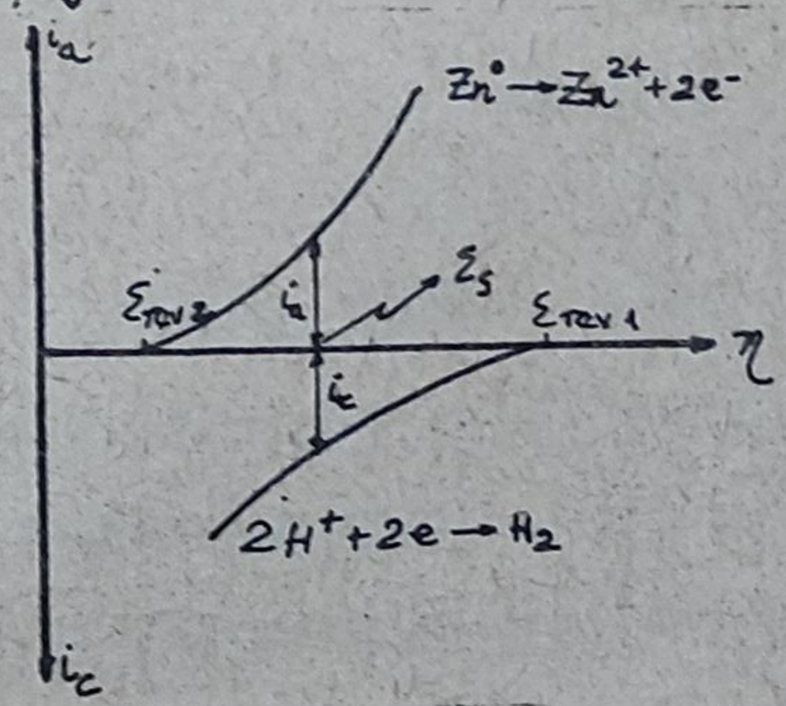


Fig. VIII.7:

Diagrama simplificată a coroziunii Zn în soluţie acidă.

Potenţialul staţionar de coroziune se va stabili între cele două potenţiale reversibile, la o valoare pentru care $i_a = i_c$, sau în notaţia precedentă, $i_2 = i_1$. Experimental se constată că potenţialul staţionar variază în prima parte a coroziunii şi tinde către o valoare constantă, care se menţine dacă concentraţiile ionilor metalului şi oxidantului din soluţie rămîn constante. Ecuaţia coroziunii metalelor, cu degajare de hidrogen, se poate obţine dacă în relaţia $i_s = i_1 = i_2$

sau în relaţia $i_s = \vec{i}_1 - \overleftarrow{i}_1 = \vec{i}_2 - \overleftarrow{i}_2$, se substituie expresiile curenţilor din cinetica electrochimică:

$$i_s = K_1 C_{H^+} \exp\left(\frac{\alpha_1 z F \varepsilon_s}{RT}\right) - K_1' P_{H_2}^{1/2} \exp\left(-\frac{\beta_1 z F \varepsilon_s}{RT}\right) =$$

$$= K_2 \exp\left(\frac{\beta_2 z F \varepsilon_s}{RT}\right) - K_2' C_{M^{z+}} \exp\left(-\frac{\alpha_2 z F \varepsilon_s}{RT}\right) \quad \text{(VIII.8)}$$

B.- Coroziunea metalului omogen în prezenţa a doi oxidanţi în soluţie

In practică există cazuri în care metalul se găseşte în contact cu soluţii care conţin doi sau mai mulţi oxidanţi cu puteri de oxidare diferite. Astfel, în cazul unui amestec de clorură de sodiu, acid sulfuric şi acid azotic, soluţia de acid azotic conţine ca oxidanţi ionii H^+ şi NO_3^-, iar soluţiile de NaCl şi H_2SO_4 conţin numai ionul de H^+ (iar în contact cu aerul este posibilă şi solvirea oxigenului).

Dacă metalul aflat în contact cu acest mediu coroziv are potenţialul reversibil ε^M_{rev} , iar ε'_{rev} şi ε''_{rev} sînt potenţialele reversibile ale celor doi oxidanţi din soluţie, reţinînd numai ramurile esenţiale din curbele de polarizare, se obţine diagrama din fig. (VIII.8).

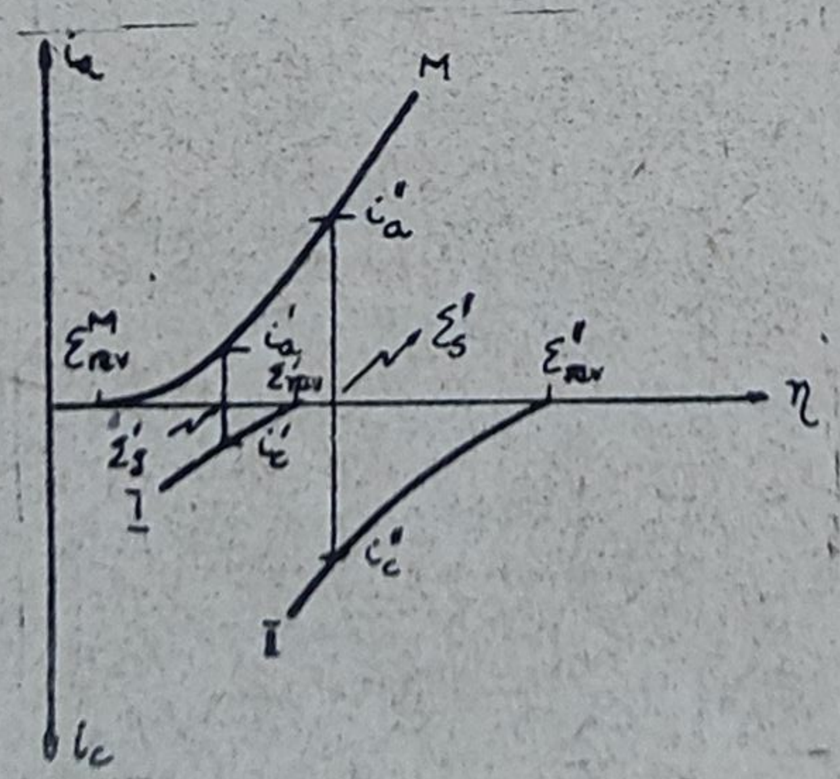


Fig. VIII.8: Diagrama de polarizare a coroziunii unui metal în prezenţa a doi oxidanţi.

Curba de polarizare M corespunde ramurii anodice de coroziune a metalului; curba I corespunde reducerii oxidantului care posedă un potenţial de reducere mai mic (în acest caz, H^+); curba II corespunde reducerii oxidantului mai puternic (în cazul studiat, NO_3^-).

Mărimile ε'_{rev} şi ε''_{rev} sînt potenţialele reversibile pentru H^+, respectiv NO_3^-. Dacă în soluţie s-ar găsi numai un singur oxidant (de exemplu H^+), atunci potenţialul staţionar ar fi ε'_s, pentru care $i'_a = i'_c$. Dar, în soluţie se găseşte un oxidant mai puternic astfel încît acţiunea lui va fi predominantă iar potenţialul staţionar se va fixa la valoarea ε''_s, pentru care corespund alţi curenţi de coroziune, care satisfac condiţii $i''_a = i''_c$.

Din diagramă rezultă că în condiţiile date oxidantul I nu se poate reduce deoarece potenţialul lui reversibil ε'_{rev} este mai negativ decît potenţialul staţionar ε''_s.

In cazul unui amestec de KNO_3, NaCl, Na_2SO_4, etc. în soluţia saturată cu oxigen, la pH = 7 potenţialul reversibil al hidrogenului este - 0,41 V, în timp ce potenţialul standard corespunzător reacţiei $NO_3^- \longrightarrow NO$ este egal cu + 0,960 V, iar potenţialul reversibil al oxigenului este + 0,22 V. Oxigenul şi anionul NO_3^- sînt oxidanţi mai puternici decît H^+. In acest fel se explică de ce multe metale (ca de exemplu zincul) se corodează în acid azotic cu descompunerea acidului şi cu formare de NO, dar fără degajare de H_2. Coroziunea fierului în soluţii neutre are loc pe seama reducerii oxigenului solvit în soluţie, dar fără degajare de hidrogen.

c/ C.- <u>Coroziunea metalului eterogen</u>

Metalele şi aliajele utilizate în tehnică posedă o

structură eterogenă provenită fie din compoziţia chimică, fie din diferite neomogenităţi fizice, provenite la rîndul lor din prelucrări termice şi mecanice, care au creat în piesa metalică diferite tensiuni interne. Mecanismul coroziunii pe suprafeţele eterogene este mai complicat decît cel care se produce pe metalul pur omogen. Pe porţiunile omogene ale suprafeţei metalului eterogen au loc reacţii electrochimice în ambele sensuri; pe porţiunile neomogene ale aceluiaşi metal au loc reacţii electrochimice diferite, constituind astfel pile galvanice locale. Un exemplu tipic de astfel de coroziune este coroziunea în acizi a zincului cu incluziuni de cupru. In acest caz reacţiile de electrod sînt: ionizarea zincului şi descărcarea H^+ pe suprafeţele de zinc, respectiv de cupru. Im diagrama VIII.9 sînt reprezentate curbele de polarizare corespunzătoare ionizării zincului (ramura anodică); iar ionizarea cuprului nu este posibilă din considerente termodinamice. Ramura catodică I corespunde descărcării H^+ pe zinc; ramura II corespunde descărcării H^+ pe cupru iar ramura III sumei curenţilor de descărcare pe zinc şi cupru.

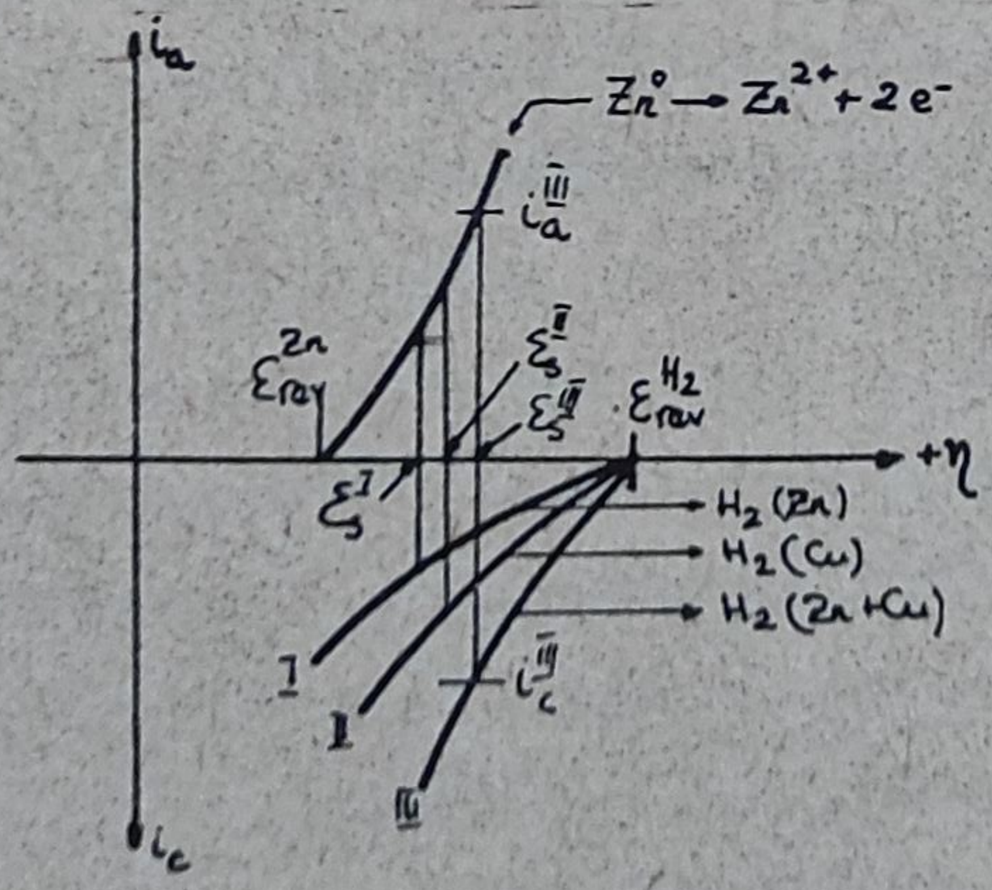


Fig. VIII.9: Diagrama de polarizare a Zn impurificat cu Cu, în soluţie acidă, în absenţa oxigenului.

Dacă metalul ar fi omogen, potenţialul staţionar ar fi ε_s^I, corespunzător curenţilor anodici şi catodici egali: $i'_a = i'_c$. Din cauza descărcării H^+ pe cupru, potenţialul staţionar se deplasează la valoarea ε_s^{III}, pentru care viteza de ionizare a zincului este egală cu suma vitezelor de descărcare a H^+ pe zinc şi cupru. Curentul anodic de coroziune a zincului este compensat, la potenţialul staţionar ε_s^{III}, de un curent catodic, egal în valoare totală dar rezultat din curenţii corespunzători descărcării H^+ atît pe zinc, cît şi pe cupru. Din diagramă se observă că prezenţa impurităţilor de cupru (care prezintă un suprapotenţial al hidrogenului mai mic decît suprapotenţialul faţă de H_2 al zincului), determină o deplasare a potenţialului în sens pozitiv şi deci accelerează viteza de coroziune. Zincul şi cuprul aflîndu-se în contact direct vor dobîndi acelaşi potenţial, acest lucru este posibil numai dacă prin incluziunile de cupru va trece un curent catodic, i_c, compensat de un curent anodic cu aceeaşi valoare, pe suprafaţa zincului. Fracţiunea de curent care trece de la suprafaţa de zinc la cea de cupru este numită : "curent local de coroziune" (i_f), reprezentat grafic în figura (VIII.10).

In teoria clasică a coroziunii, acestui curent i_f i se atribuie întregul efect de coroziune, ca rezultat al formării unor micropile galvanice locale.

Desigur şi acest caz este posibil astfel că putem deosebi existenţa unor suprafeţe exclusiv anodice şi a altora exclusiv catodice, distribuite pe suprafaţa metalului eterogen.

Dar, pe o suprafaţă metalică omogenă, pe care ambele reacţii sînt posibile în orice punct al suprafeţei, cauza coroziunii constă în micşorarea entalpiei libere a sistemului şi

nu în existenţa unor microelemente galvanice locale, bine definite.

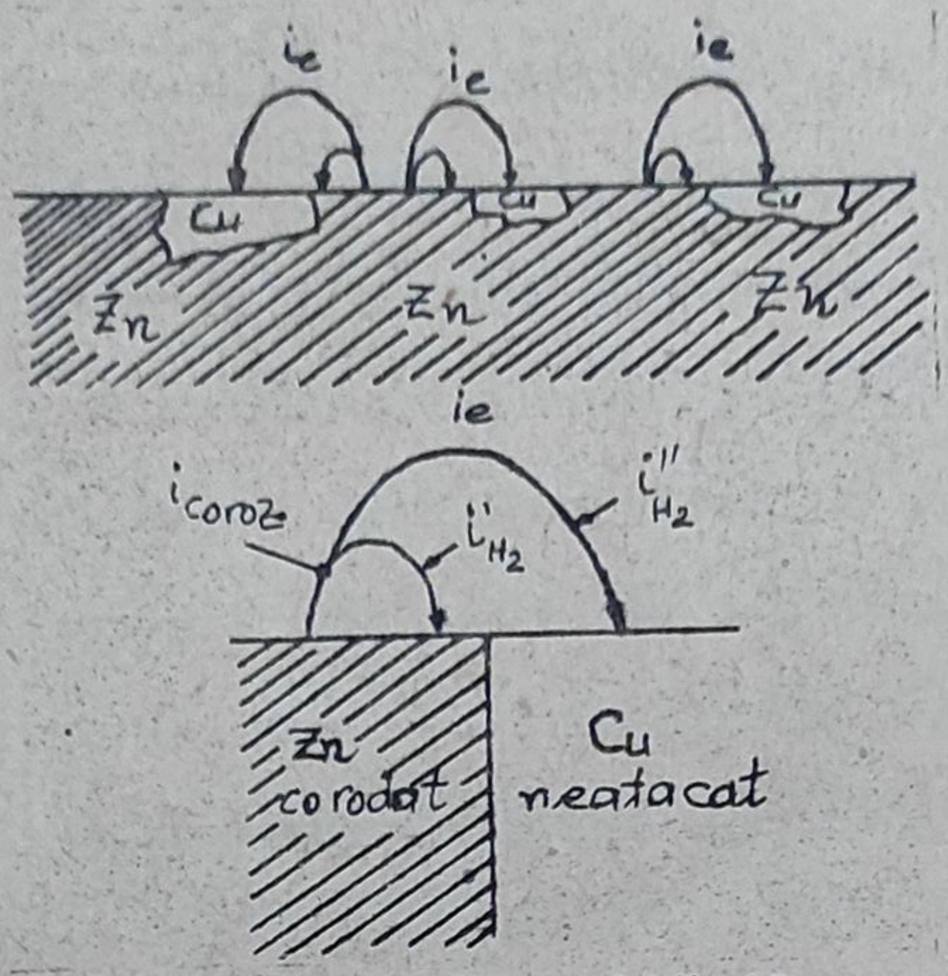


Fig. VIII.10: Curentul local în coroziunea Zn cu incluziuni de Cu, în soluţie acidă, în absenţa oxigenului.

Rezultă că influenţa impurităţilor asupra coroziunii metalelor este mult mai complexă şi depinde, în mare măsură, de gradul de eterogenitate pe care aceste impurităţi îl conferă suprafeţei metalice.

Nu în toate cazurile însă prezenţa unui metal mai electropozitiv ca incluziune în masa altui metal accelerează coroziunea acestuia din urmă. Astfel, prezenţa cuprului în zinc produce un efect de accelerare a coroziunii zincului, în timp ce prezenţa mercurului în cupru micşorează viteza de coroziune a cuprului din cauza suprapotenţialului mai mare pe care mercurul îl manifestă faţă de descărcarea hidrogenului.

VIII.7.- Coroziunea a două metale aflate în contact; diagramele Evans

Două metale diferite, puse în contact printr-un mijloc oarecare şi imersate apoi într-un electrolit constituie, evident, un element galvanic scurtcircuitat. Practic, contactul a două metale (considerate pure) constituie un sistem pe care sînt posibile cel puţin patru procese. In figura VIII.11 sînt

redate, prin diagrame de polarizare, procesele posibile în sistem.

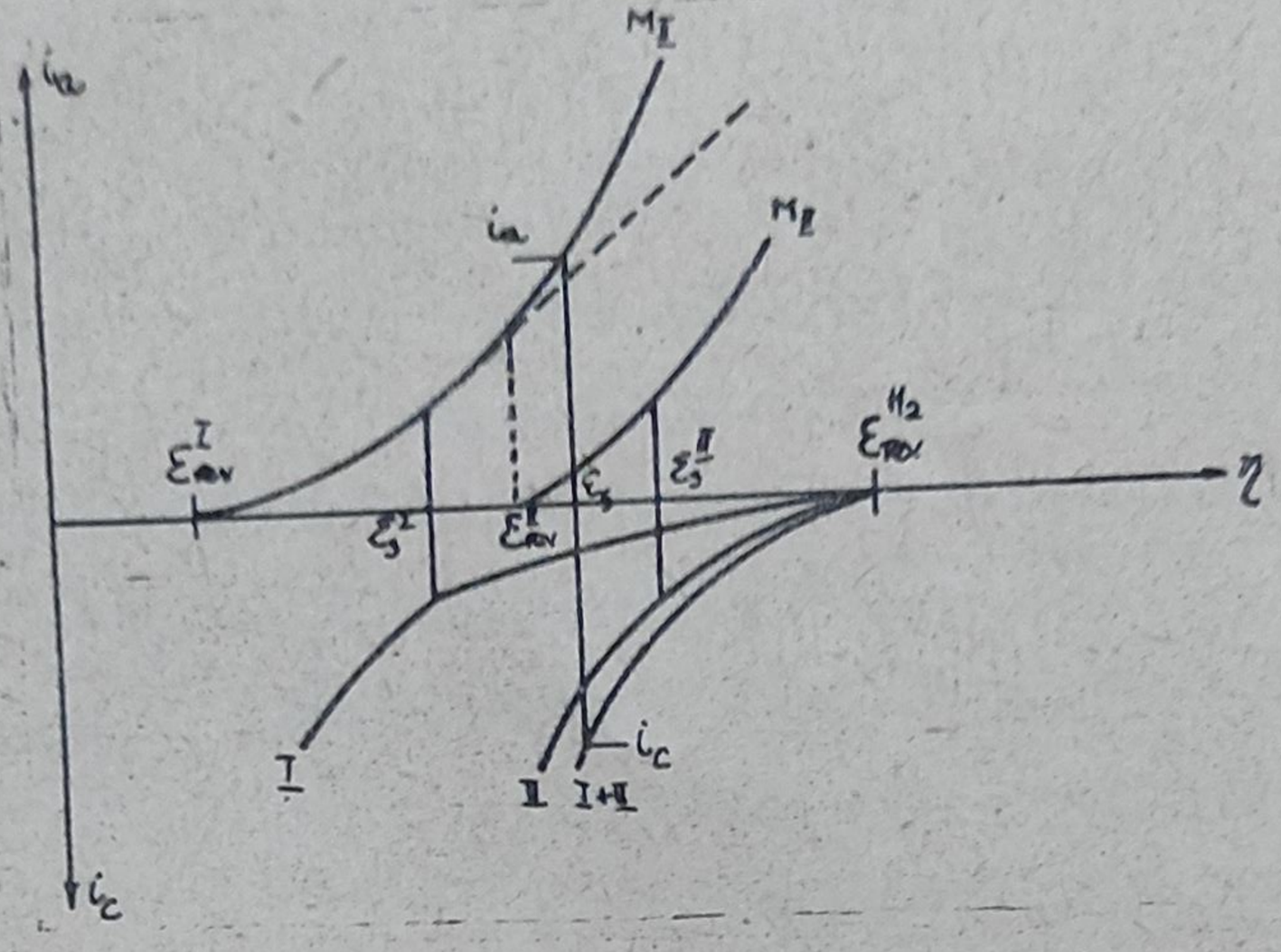


Fig. VIII.11: Diagrama generală de polarizare a coroziunii a două metale diferite, aflate în contact, în soluţia unui singur oxidant.

Presupunînd că cele două metale aflate în contact sînt imersate într-un mediu acid, coroziunea celor două metale se va produce cu degajare de H_2. Ramurile anodice corespund procesului anodic de dizolvare, posibil pe fiecare din metale (M_I şi M_{II}). Ramurile catodice corespund descărcării hidrogenului pe metalul M_1 (ramura I) şi respectiv descărcării hidrogenului pe metalul M_2 (ramura II).

Ramura I + II corespunde descărcării catodice a hidrogenului pe ambele metale, M_1 şi M_2.

Dacă cele două metale ar fi separate, potenţialele lor staţionare ar fi ε_s' şi ε_s'', corespunzătoare coroziunii separate a celor două metale. Dar, cele două metale fiind în contact formează un singur electrod şi astfel ramura anodică M_{II} ar putea prelungi ramura M_I ca şi cum în soluţie ar exista un singur electrod metalic (prelungirea punctată a ramurii M_I).

Electrodul care se comportă ca un singur metal va căpăta potenţialul staţionar $\mathcal{E}_s^{III}$, care corespunde curenţilor $i_a = i_c$ pentru ramura catodică I + II şi care reprezintă însumarea degajării hidrogenului pe ambele metale. Aşa cum au fost alese cele două metale, adică avînd potenţialele reversibile $\mathcal{E}_{rev}^{I}$ şi $\mathcal{E}_{rev}^{II}$, se observă din diagrama (VIII.11) că metalul M_{II} nu se va coroda deoarece curentul anodic al acestui metal este nul. Acesta este cazul în care unul din metalele aflate în contact are potenţialul reversibil atît de negativ încît se va coroda complet protejînd metalul partener.

Diagramele Evans

Sistemul format din două metale în contact, cufundate într-un electrolit, formează un element galvanic scurtcircuitat. Acest sistem este foarte des întîlnit în practică, fie că este vorba de un metal eterogen, fie că este vorba de două metale aflate în contact direct.

Dacă se admite că la coroziunea sistemului unul din metale funcţionează ca anod iar celălalt drept catod, aplicînd legea lui Ohm, în primele momente ale coroziunii se obţine curentul:

$$i_i = \frac{\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_a}{R} \qquad \text{(VIII.9)}$$

în care i_i = curentul iniţial de coroziune; $\mathcal{E}_c$ = potenţialul reversibil al reacţiei catodice; $\mathcal{E}_a$ = potenţialul reversibil al reacţiei anodice; R = rezistenţa ohmică a întregului circuit. După un timp oarecare potenţialele se deplasează la alte valori:

$$\mathcal{E}_c' = \mathcal{E}_c - P_c i \qquad \text{(VIII.10)}$$

81

$$\mathcal{E}_a' = \mathcal{E}_a + P_a i \qquad \text{(VIII.11)}$$

în care p_c şi p_a reprezintă polarizarea catodică, respectiv anodică.

Substituirea în legea lui Ohm conduce la:

$$i = \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_a}{R + p_c + p_a} \qquad \text{(VIII.12)}$$

i fiind curentul de coroziune care se stabileşte în sistem .

Din diagramele de coroziune studiate mai înainte se observă că ε_a şi ε_c reprezintă potenţialele reversibile ale celor două reacţii; ε_s este potenţialul staţionar de coroziune, căruia îi corespunde curentul de coroziune, i_{cor}.

In figura (VIII.12) dacă se unesc punctele i_{cor}, ε_a şi ε_c se obţine un triunghi care, într-un grafic rotit cu 90^0, arată că în fig.(VIII.13), obţinîndu-se aşa-numita "diagramă de coroziune Evans" (după numele celui care le-a propus pentru a caracteriza variaţia $\varepsilon \div i_{coroz}$).

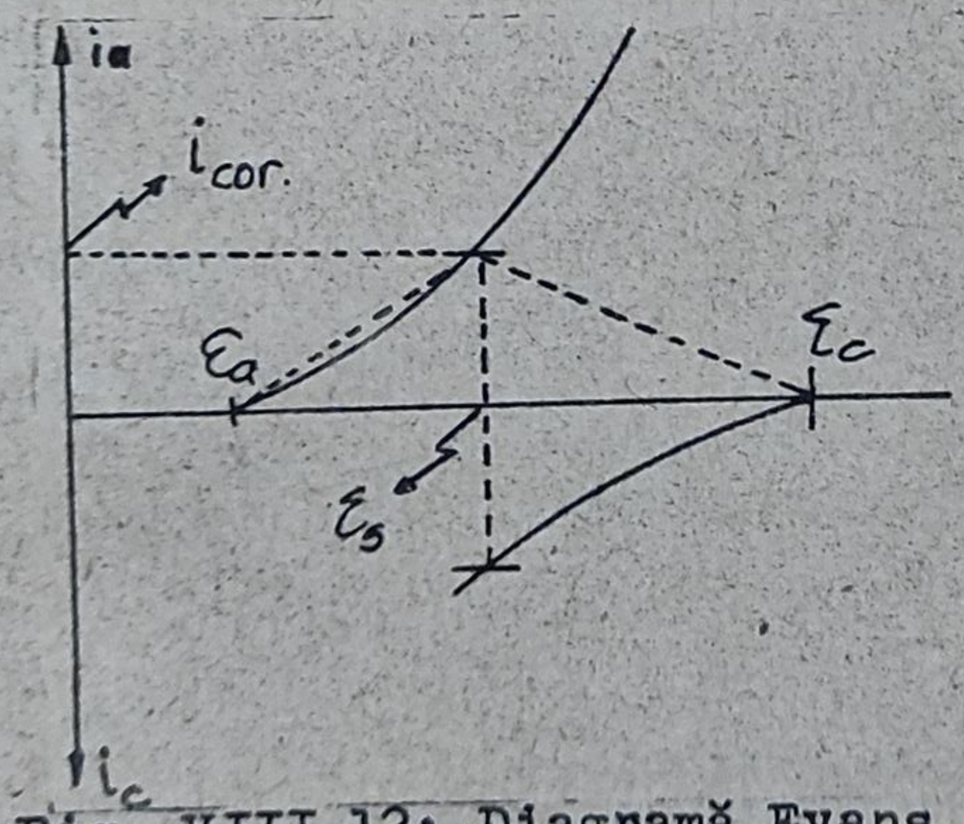


Fig. VIII.12: Diagramă Evans (înainte de rotirea cu 90^0).

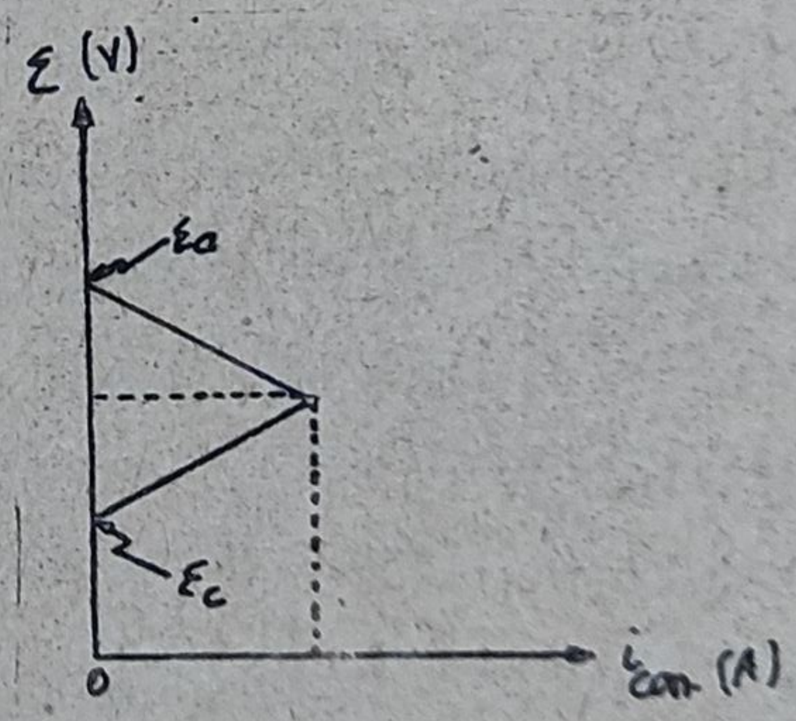


Fig.VIII.13: Diagrama de polarizaţie Evans (după rotirea cu 90^0).

Se cunosc trei tipuri de diagrame Evans, după cum procesul anodic respectiv procesul catodic este mai lent şi în consecinţă va controla viteza întregului proces. Cele trei

tipuri de diagrame sînt indicate în figura (VIII.14).

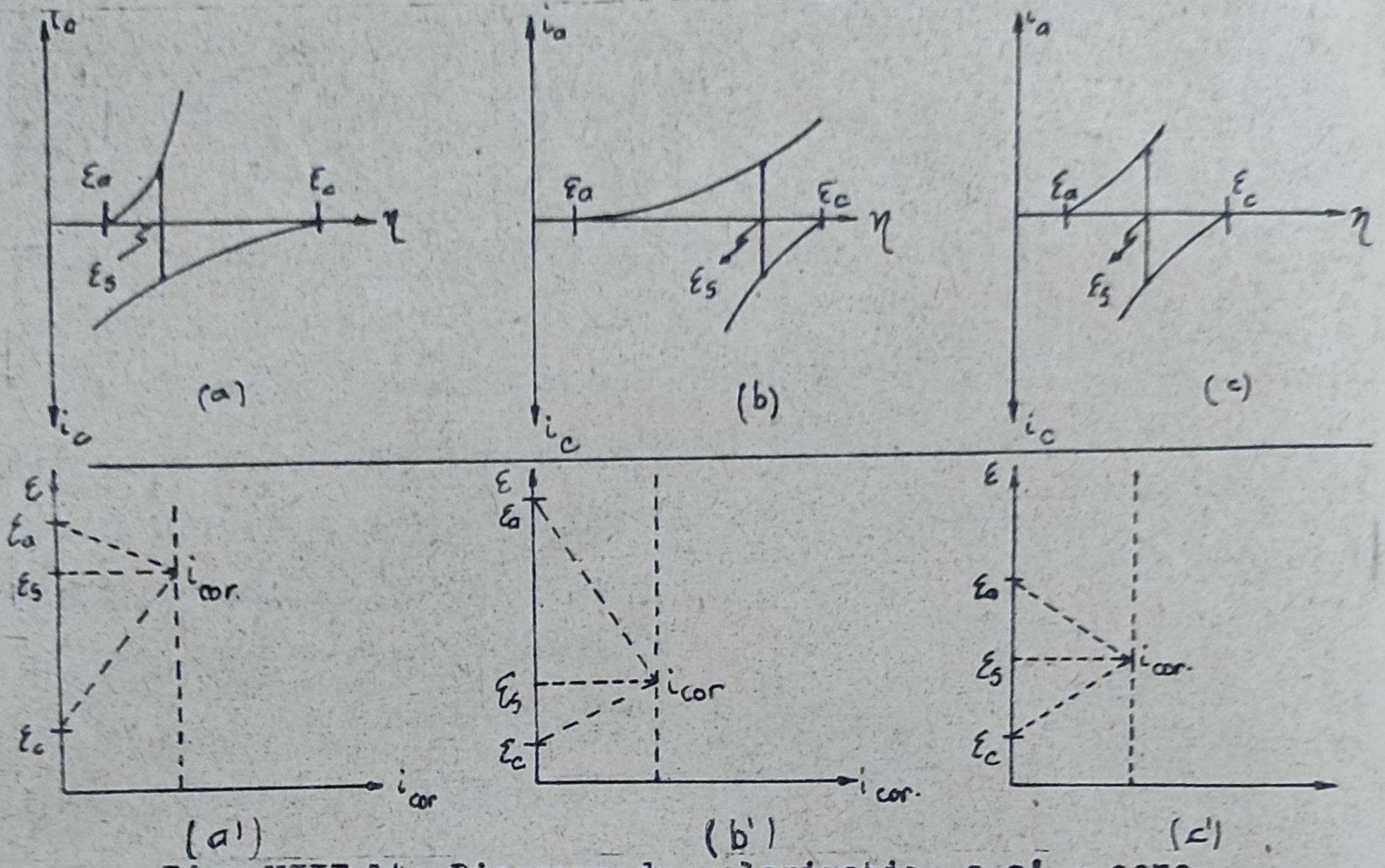


Fig. VIII.14: Diagrame de polarizaţie. a,a' = coroziune cu control catodic; b,b' = coroziune cu control anodic; c,c' = coroziune cu control mixt, catodic-anodic.

Diagrama (VIII.14,a) reprezintă un proces de coroziune cu control catodic; diagrama (VIII.14,b) un proces cu control anodic; c/ diagrama unui proces de coroziune mixt, anodic-catodic.

VIII.8.- Pasivitatea anodică a metalelor

Este cunoscut fenomenul de padivitate chimică a metalelor, care determină o stare în care metalul devine extrem de rezistent la acţiunea agenţilor cu putere mare de coroziune. Pasivitatea se datorează formării pe suprafaţa metalului a unei pelicule rezistente, care blochează procesul anodic de dizolvare.

Astfel, fierul este uşor atacat de acidul azotic diluat,dar în contact cu acidul azotic concentrat devine pasiv, comportîndu-se ca un metal practic inatacabil.

Unele metale pot trece în stare de pasivitate şi sub acţiunea unui curent electric aplicat din exterior. In funcţie de natura metalului, la anumite densităţi de curent şi în anumite medii, anozii pot deveni pasivi.

Asupra naturii şi mecanismului de formare a peliculelor de pasivare există mai multe teorii, dar rezultatul este întotdeauna acelaşi; o bună rezistenţă faţă de acţiunea agentului coroziv.

Dacă potenţialul staţionar al unui metal este deplasat în sens pozitiv, prin polarizare din exterior, trecerea ionilor în soluţie este, în general, accelerată, dar la un anumit potenţial pe suprafaţa metalului se formează o peliculă rezistentă, de baraj, după care metalul devine pasiv faţă de procesul de coroziune.

Mecanismul de pasivare anodică poate fi studiat pe baza curbelor potenţial de electrod - curent de coroziune (sau "curbe de polarizare"). Aspectul general al curbelor de pasivare anodică, determinate prin metoda potenţiometrică (potenţiostatică) este indicat în figura VIII.15. In absciză este notat potenţialul anodic al electrodului studiat, potenţial măsurat faţă de un electrod de referinţă; în ordonată este reprezentată densitatea de curent de pasivare. Se observă că prin aplicarea unui curent pozitiv şi crescător, iniţial se obţine o creştere a vitezei de coroziune, pînă ce se obţine un curent maxim, i_p, după care se produce o scădere bruscă a curentului de coroziune, la valori practic nesemnificative.

Acest curent rezidual i_r poate fi de mii (sau zeci de mii) de ori mai mic decît curentul de coroziune, astfel că metalul poate fi considerat practic inatacabil în domeniul de potenţial cuprins între ε_p şi ε_{o_2}. Dacă potenţialul este făcut mai pozitiv decît ε_{o_2}, se produce o accelerare a coroziunii concomitent cu o degajare (descărcare) de O_2, metalul trecînd în domeniul numit de "transpasivare". Variind acum valorile potenţialului în sens invers, se reproduce curba iniţială cu aproximativ aceleaşi, valori metalul devenind din nou activ pentru valori ale potenţialului mai negative decît ε_p.

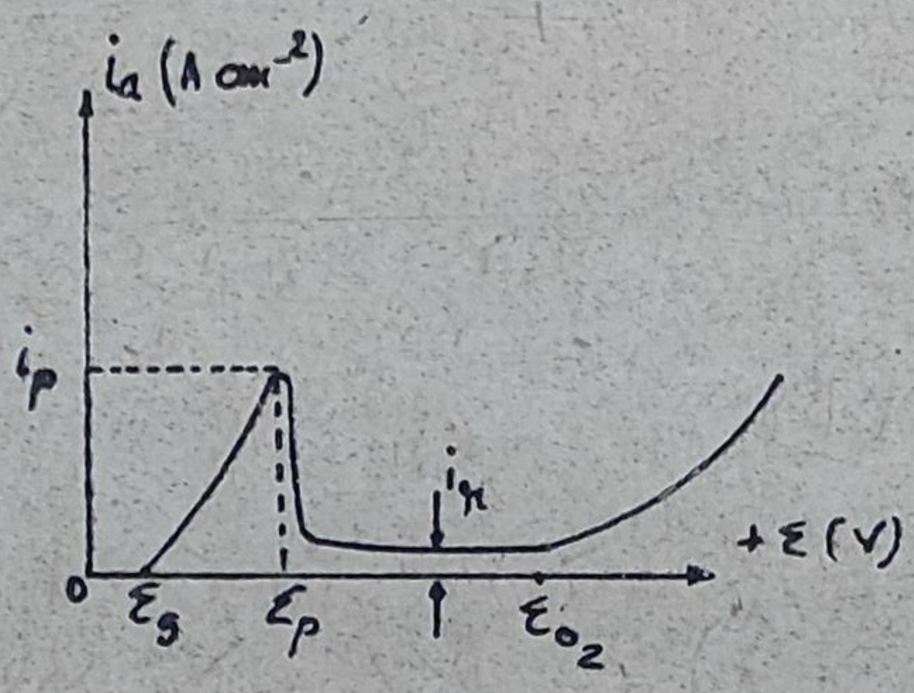


Fig.VIII.15: Aspectul general al unei curbe de pasivare, obţinută potenţiostatic; ε_p=potenţial critic de pasivare; i_p=densitatea de curent de pasivare; i_r=viteza de dizolvare a metalului în stare de pasivare; ε_s=potenţialul staţionar al metalului; ε_{O_2}=potenţialul reversibil al electrodului de oxigen.

Cercetările întreprinse asupra cîtorva sisteme arată că forma generală a curbelor de pasivare este independentă de natura metalului şi de mediul în care se produce pasivarea (Fig. VIII.16), ceea ce duce la concluzia că în toate cazurile fenomenul de pasivare are loc după acelaşi mecanism: formarea

unei bariere oxid metalic, cu conductibilitate ionică foarte mică.

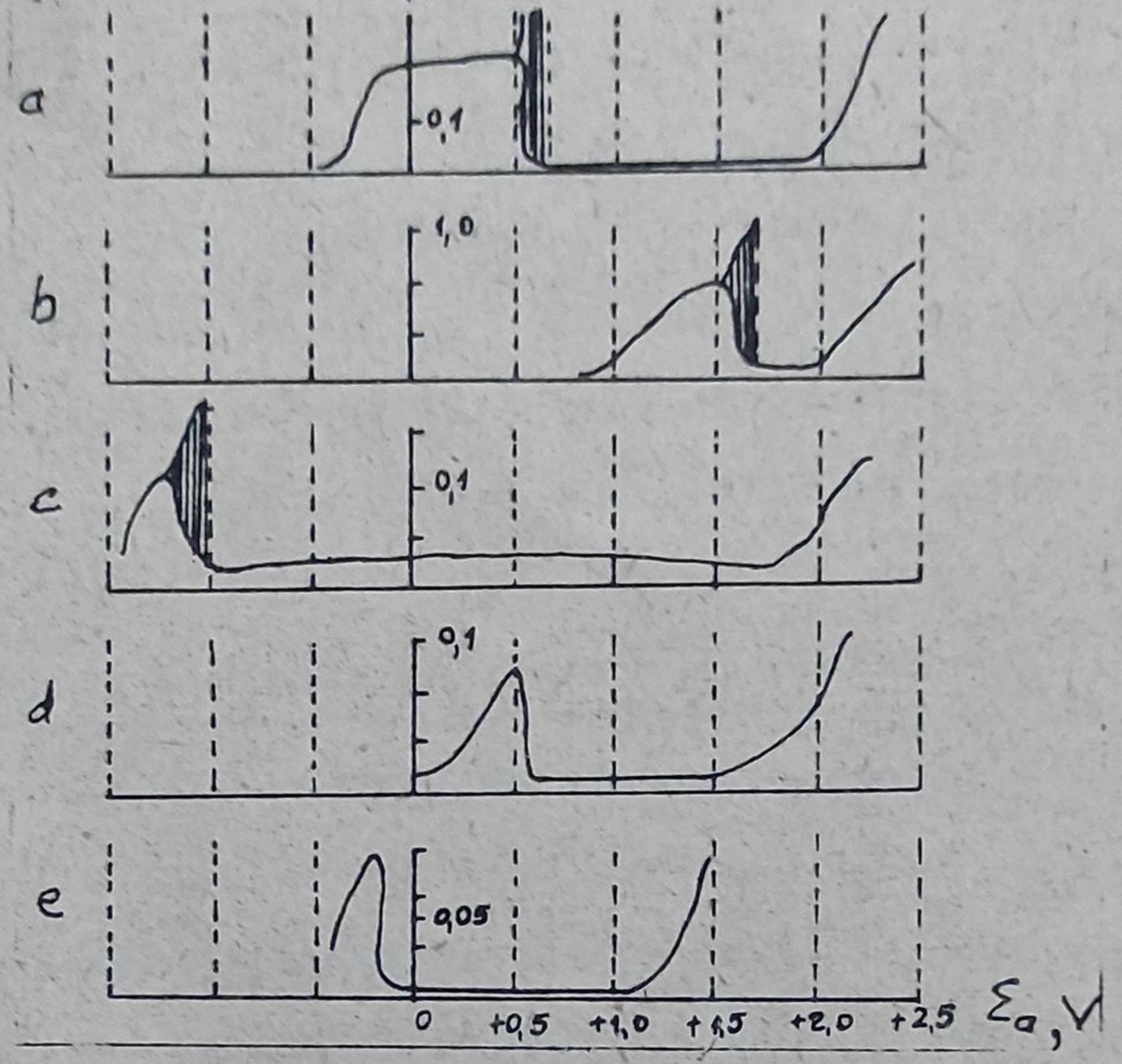


Fig. VIII.16: Diagramele potenţiostatice de pasivare pentru: a/ Fe/H_2SO_4 (0,5 m); b/ Au/HCl (3 m); c/ Zn/NaOH (4 m); d/ Ni/H_2SO_4 (4 m); e/ Cr/H_2SO_4 (0,5 m).

Indiferent de natura metalului, în toate cazurile indicate în diagramele VIII.16, starea pasivă se atinge numai după depăşirea potenţialului critic. Valoarea acestui potenţial şi curentul stării pasive depinde de natura sistemului. Comparînd pasivarea fierului în diferite soluţii (HNO_3, H_3PO_4, $HClO_4$, etc.), se constată că în toate caurile pasivarea are loc la acelaşi potenţial, ceea ce dovedeşte că natura peliculei de pasivare este aceeaşi iar curentul, în domeniul stării pasive, este sensibil acelaşi (7 - 12 $\mu A/cm^2$); ceeace diferă de la un caz la altul este numai densitatea de curent critică de

pasivare, i_p.

Potenţialul reproductibil la care se produce pasivarea este numit "potenţial Flade"; acesta nu are o valoare riguros fixată, în unele cazuri prezintă un domeniu mai mult sau mai puţin restrîns în care se formează pelicula de pasivare, aşa cum apare şi pe figura VIII.16 (a), de aceea potenţialul Flade nu trebuie comsiderat un potenţial termodinamic, ci un potenţial caracteristic fiecărui metal în parte.

VIII.9.- Metode de protecţie împotriva coroziunii

Există metode obişnuite de protecţie anticorozivă, care constă din acoperirea piesei metalice cu straturi protectoare de vopsea, rezistentă la acţiunea agenţilor corozivi, acoperirea cu pelicule din materiale plastice, cauciuc, etc. Se practică, de asemenea, acoperirea galvanică cu metale mai rezistente la coroziune, după procedee practice prezentate în literatura de specialitate. Se pot folosi şi metode electrochimice, asupra cărora ne vom opri în cele ce urmează.

Protecţia catodică - se aplică în două variante :

a/ protecţia catodică cu potenţial controlat;

b/ protecţia catodică cu anod de sacrificiu.

Principiul metodei constă în micşorarea vitezei de coroziune prin deplasarea potenţialului staţionar, sub acţiunea unui curent aplicat din exterior (polarizare catodică), la valori mai negative sau cel puţin egale cu potenţialul de echilibru al metalului corodat. Schema de principiu a acestui procedeu este indicată în figura (VIII.17).

Acest procedeu se aplică pentru protecţia conductelor subterane dar şi a altor instalaţii în care metalul supus co-

roziunii se găseşte în contact cu soluţie de electrolit sau cu un mediu umed care conţine un electrolit, care favorizează trecerea unui curent electric. Curentul este transmis prin electrodul auxiliar E_a iar elementul protejat este considerat că ar prezenta două zone distincte: A (anodică) şi C (catodică), situate pe fig. (VIII.17) într-o zonă haşurată.

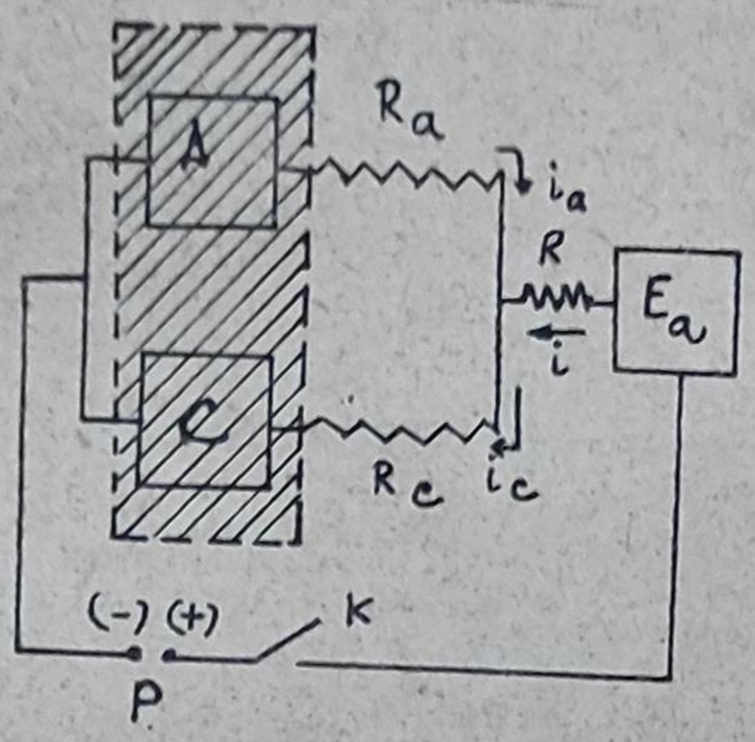


Fig. VIII.17: Schema curenţilor de cuplu electrochimic de coroziune şi a polarizării catodice.
A=zona anodică; C=zona catodică; E_a=electrod auxiliar; i_a, i_c; i =curenţi electrici; R_a, R_c, R=rezistenţe în electrolit; P=sursă curent continuu; K=întrerupător.

Alimentarea piesei metalice protejate se face de la o sursă de curent continuu (P), legată cu polul (+) la electrodul auxiliar iar cu cel negativ la piesa metalică protejată. Inainte de a se aplica polarizarea, în cazul în care rezistenţele R_a şi R_c (imaginar anodică, respectiv catodică) sînt foarte mici ($R_a \approx$ $\approx R_c \approx 0$), între cele două zone convenţionale de pe suprafaţa metalului se poate stabili un curent maxim de coroziune (coroziunea contactului dintre două metale), căruia îi corespunde un potenţial staţionar, $\mathcal{E}_s$. La închiderea circuitului suprafaţa A + C capătă o polarizare suplimentară care deplasează potenţialul staţionar $\mathcal{E}_s$, către valori mai negative. Curentul de coroziune se micşorează astfel că la o valoare suficient de mare a curentului de polarizare (numit şi "curent minim de pro-

teoţie"), potenţialul staţionar $\mathcal{E}_s$ atinge valoarea $\mathcal{E}_a$, la care curentul de coroziune este nul. Acest lucru se observă uşor, pe baza diagramei Evans, în care efectul polarizării s-ar traduce prin deplasarea potenţialului staţionar, $\mathcal{E}_s$, în $\mathcal{E}_s^I$, $\mathcal{E}_s^{II}$, etc., deci către o valoare egală cu $\mathcal{E}_a$ (sau puţin mai negativă (vezi fig. VIII.18).

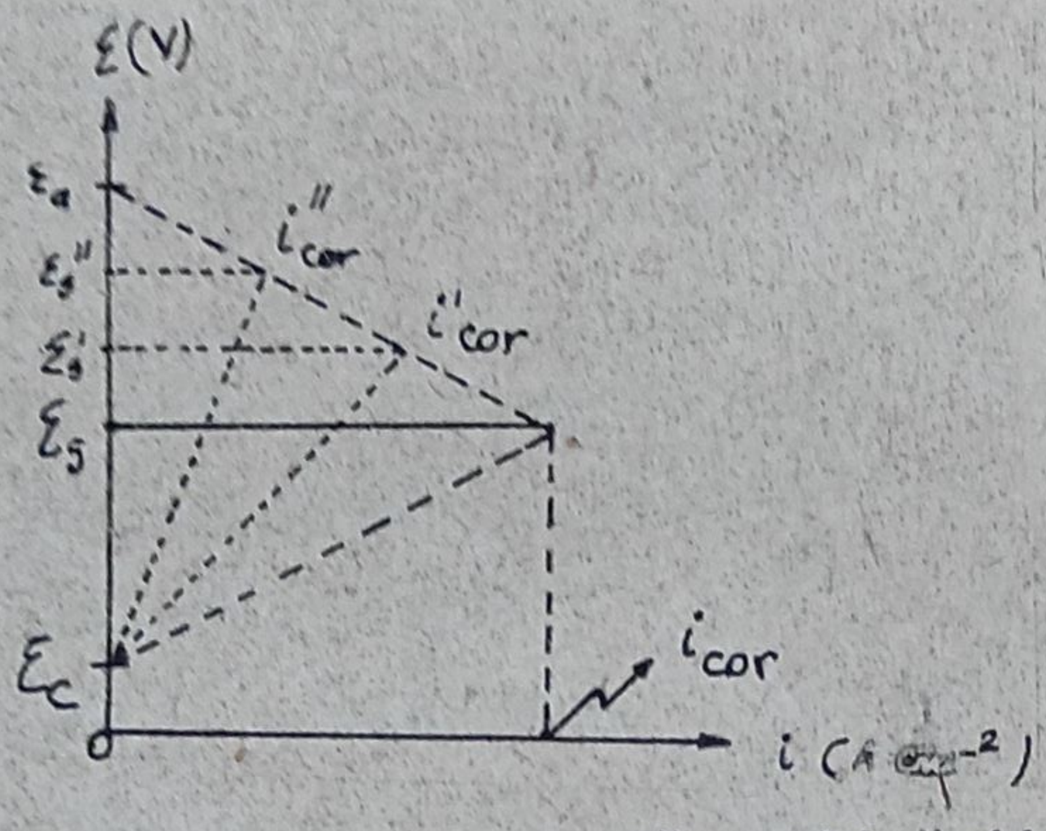


Fig.VIII.18: Diagrama Evans pentru stabilirea potenţialului staţionar ($\mathcal{E}_s$) al unui metal (electrod) care se corodează.

Condiţia necesară realizării protecţiei catodice este ca potenţialul metalului protejat să fie adus la o valoare negativă cel puţin egală cu potenţialul reversibil al celui mai activ punct anodic de pe suprafaţa metalului supus coroziunii. Pentru fier acest potenţial este egal cu - 0,6 V (raportat la ESH). Experimental se constată că piesele metalice instalate în subteran se pot considera protejate dacă potenţialul metalului este deplasat pînă la valoarea - 0,85 V (măsurat în raport cu electrodul de $CuSO_4$ saturat, electrod folosit în mod special pentru măsurări în coroziune.

Intensitatea curentului de protecţie trebuie să fie cu atît mai mare cu cît intensitatea curentului de coroziune este mai mare, deci cu cît mediul de coroziune este mai agresiv. Acţiunea de protecţie depinde de intensitatea curentului catodic aplicat metalului de protejat.

Pentru asigurarea unei protecţii depline este necesară atingerea unei densităţi minime a curentului de protecţie, a cărui valoare depinde de natura metalului, a mediului coroziv şi de alţi factori. Aceste densităţi de curent variază în limite destul de largi; de exemplu pentru Fe/HCl (1 m) i_p= 920. .10^3 mA/m^2; Fe/pămînt, i_p = 16 ÷ 0,7 mA/m^2, deci realizarea unei protecţii eficace presupune determinarea experimentală, în fiecare caz, a curentului total de protecţie.

In figura (VIII.19) este reprezentată instalaţia pentru protecţia catodică a unei conducte îngropate în sol.

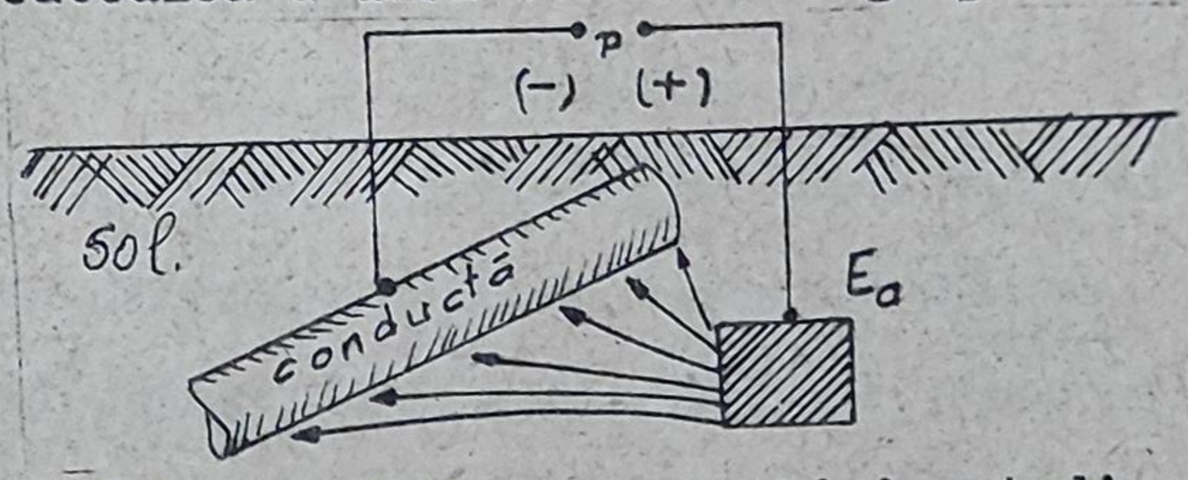


Fig. VIII.19 : Schema protecţiei catodice a unei conducte metalice subterane.

Pentru a putea aplica protecţia catodică trebuie ca mediul din jurul piesei protejate să fie bun conducător de electricitate,cum ar fi de exemplu solul umed, o soluţie de electrolit, apă de mare, etc., într-un strat destul de gros ca să asigure închiderea circuitului şi repartizarea uniformă a curentului pe suprafaţa piesei protejate. La rîndul ei,aceasta nu trebuie să posede o formă prea complicată, care ar putea crea un fenomen de ecranare electrică; părţile mai proeminente ale piesei ar putea prelua un curent mai mare iar adînciturile un curent prea mic care să mai asigure protecţia.

Protecţia catodică se mai poate realiza şi prin procedeul "anozilor de sacrificiu", legaţi în scurtcircuit cu piesa protejată. Principiul metodei rezultă din diagrama coroziunii

a două metale în contact, din care rezultă că prin alegerea unuia din metale astfel ca acesta să posede un potenţial reversibil suficient de electronegativ, se poate produce numai corodarea acestui metal şi protejarea celuilalt-vezi figura VIII.20.

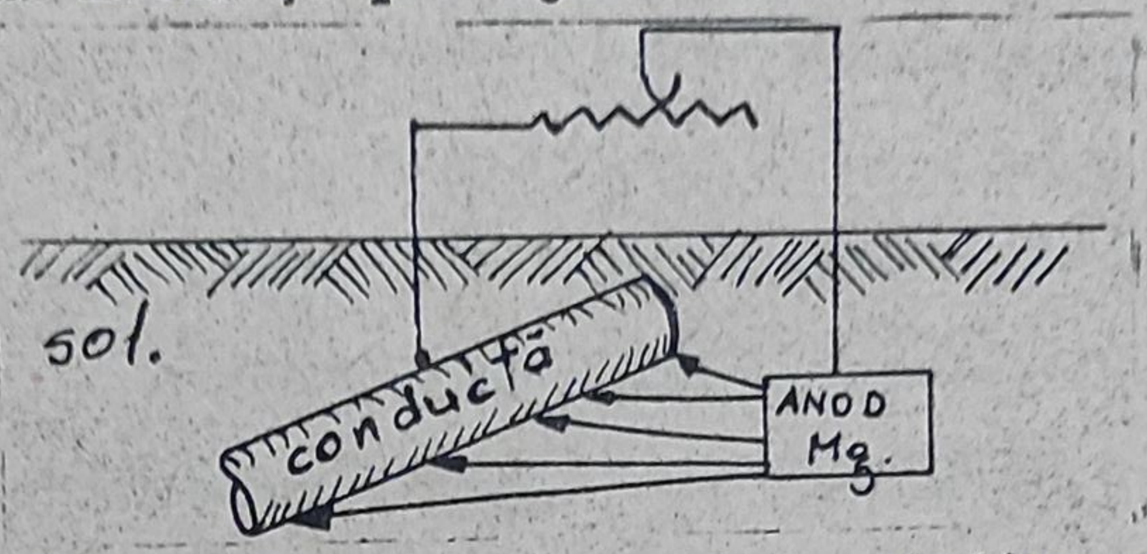


Fig. VIII.20 : Schema protecţiei catodice cu "anozi de sacrificiu".

După cum se vede instalaţia este simplă, ca în cazul unei conducte îngropată în sol. Anozii de sacrificiu sînt formaţi din piese de metal mai electronegativ decît metalul din care este confecţionată conducta (aşa de exemplu în cazul unei piese din fier, ca anozi de sacrificiu se folosesc electrozi confecţionaţi din magneziu, zinc, aluminiu sau aliajele acestora). In folosirea acestui tip de protecţie catodică se vor consuma electrozii de sacrificiu dar piesa protejată va fi păstrată intactă. Pentru a fi eficace, această metodă necesită o anumită rezistenţă a mediului. In medii (soluri) cu rezistenţă mai mare de 2000-3000 Ω /cm, anozii trebuie înconjuraţi cu un material de umplutură pulverulent (grafit, cocs, sulfat de calciu, sulfat de sodiu, etc.) necesar pentru a reduce rezistenţa solului şi a asigura o dizolvare uniformă a anodului. Zona de protecţie a unui anod are o anumită dimensiune, în funcţie de condiţiile locale (natura solului, umiditate, etc.); astfel, pentru asigurarea unei protecţii pe distanţe mari se plantează anozi de sacrificiu la distanţe egale; zonele lor de protecţie

trebuie să se interpătrundă şi să asigure protejarea întregii piese.

CAPITOLUL IX:

CONVERSIA ELECTROCHIMICA DE ENERGIE

IX.1.- Introducere

Printre principalele surse de energie electrică uzuale, se remarcă şi generatoarele electrochimice în care energia electrică apare în sistem pe baza energiei reacţiilor chimice. Primele generatoare electrochimice (GEC) au fost denumite elemente galvanice sau pile. Sistemul electrochimic este format în acest caz, în general, din metal-electrolit-metal. Mai tîrziu s-a încercat utilizarea principiului pilelor la "aederea electrochimică" a combustibilului.Generatoarele de energie electrică de acest tip au fost numite "pile de combustie" (P.C) Reacţiile în acest sistem au loc după schema: combustibil-electrolit-oxidant. In elementele galvanice, masa activă care se consumă ar trebui înlocuită periodic cu material nou (pila trebuie reconstruită) din această cauză aceste surse de energie sînt scumpe; avantajul lor constă în faptul că sînt independente. Există şi pile galvanice ce pot fi regenerate (reîncărcate); acumulatoarele. Aceste două tipuri de pile numite pile primare şi respectiv secundare, au în prezent o foarte mare răspîndire.

In ultimul timp s-au dezvoltat GEC cu combustie care reprezintă o mare varietate de tipuri şi construcţii ce tind să apropie noţiunea de pilă de combustie de aceea de pilă galvanică.

IX.2.- Pile electrochimice primare

IX.2.1.- Pile primare uscate

Elementul Leclanché

Este unul din elementele ireversibile cu cea mai mare

răspîndire datorită simplităţii şi performanţelor sale. O secţiune longitudinală printr-un astfel de element este indicată în fig. IX.1. Un cilindru de zinc amalgamat constituie polul negativ al elementului şi totodată vasul în care este montat întreg sistemul format din amestec de NH_4Cl cu $ZnCl_2$ în soluţie apoasă şi gelatină, ca electrolit, un cilindru cu praf de cărbune, MnO_2, NH_4Cl şi H_2O ca depolarizant şi un electrod de cărbune de retortă ca pol pozitiv. Cărbunele şi cu depolarizantul constituie un cilindru format prin presare şi este introdus într-un săculeţ de bumbac.

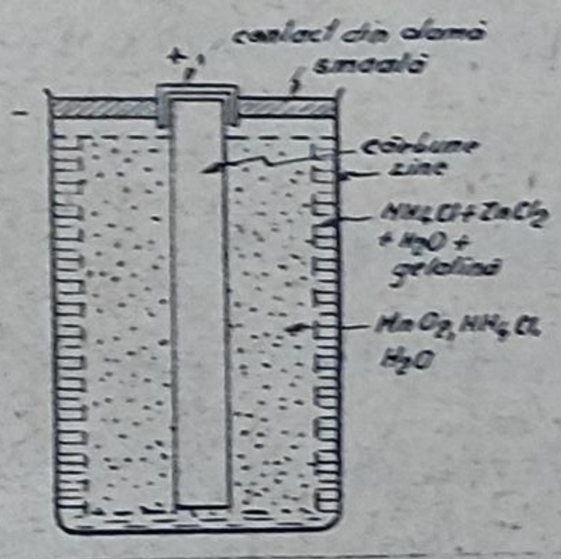


Fig. IX.1: Secţiune într-o pilă uscată Leclanché.

Celula închisă într-un capac de smoală care permite utilizarea elementului în orice poziţie fără ca electrolitul (destul de vîscos) să iasă în afară.

Elementul este constituit din lanţul electrochimic:

$$(-)Zn/NH_4Cl + ZnCl_2/\ /MnO_2 + NH_4Cl/C(+)$$

In timpul funcţionării elementului au loc următoarele reacţii Chimice: La polul negativ:

$$Zn - 2e^- \longrightarrow Zn^{2+}$$ reacţie primară

dar, $2NH_4Cl \longrightarrow 2NH_4^+ + 2Cl^-$

şi $2NH_4^+ \longrightarrow 2NH_3 + 2H^+$

$$ZnCl_2 + 2NH_3 \longrightarrow \left[Zn(NH_3)_2\right]Cl_2$$

Amoniacul este prins într-o combinaţie complexă încît pila nu degajă gaz.

Hidrogenul migrează spre polul pozitiv deci va trece prin stratul de bioxid de mangan cu care va produce reacţia:

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H \longrightarrow H_2$$

$$H_2 + 2MnO_2 \longrightarrow Mn_2O_3 + H_2O$$

In această reacţie hidrogenul este consumat astfel că el nu se mai aglomerează pe electrod pe care ar forma un strat izolator şi ar produce o polarizare. Bioxidul de mangan funcţionează ca depolarizant.

Reacţiile care au loc în element sînt însă ceva mai complicate; astfel, la polul pozitiv are loc:

$$MnO_2 + H_2O + e^- \longrightarrow MnO(OH) + OH^-$$

Zincul de la polul negativ şi cu ionii OH^- care ajung aici prin migraţie formează clorură bazică de zinc:

$$Zn^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_2$$

$$4Zn(OH)_2 + ZnCl_2 \longrightarrow 4Zn(OH)_2 \, , \, ZnCl_2$$

$$Zn(OH)_2 + 2MnO(OH) \longrightarrow ZnO \, , \, Mn_2O_3 + 2H_2O$$

Prin reacţia primară, zincul emite ioni în soluţie dar prin reacţia secundară o parte din ioni sînt precipitaţi, încît t.e.m. a elementului depinde de concentraţia actuală a ionilor de zinc. In funcţie de diferite tipuri de construcţie a elementului el are în circuit deschis t.e.m. de 1,5–1,65 V. Tensiunea la borne în circuit închis, depinde de curentul pe care îl debitează elementul.

Prin funcţionarea elementului concentraţia de ioni de

zinc creşte la polul negativ în timp ce ionii de hidroxil se formează la electrodul pozitiv ceea ce duce la apariţia unor supratensiuni de concentraţie şi la scăderea tensiunii la bornele elementului; produsele acumulate la electrozi măresc rezistenţa internă a elementului şi produc de asemenea o scădere de tensiune.

După debitarea unui curent puternic încontinuu mai mult timp, din cauza acestei acumulări de substanţe pe electrozi tensiunea scade mult. Dacă elementul este lăsat în repaos, prin difuzia acestor substanţe elementul îşi recapătă tensiunea.

In mod obişnuit cantităţile de substanţe consumabile în elementul Leclanché se pun în exces;(ex. elementul are 20 g. zinc metalic, dar după epuizarea elementului se consumă numai 5 g. de zinc), încît scoaterea din uz este determinată de creşterea rezistenţei interne şi nu de epuizarea totală a substanţelor consumabile.

Se construiesc elemente Leclanché de diferite dimensiuni, t.e.m. este aceeaşi la toate elementele căci ea depinde de natura lanţului electrochimic, deci pot debita curenţi de intensităţi mai mari.

Elementul uscat cu magneziu

Prin înlocuirea zincului din elementul Leclanché cu magneziu, se obţine un element cu performanţe mai bune decît ale elementului Leclanché. Magneziul are potenţialul standard mai negativ decît al zincului ($\mathcal{E}^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763$ V ; $\mathcal{E}^{\circ}_{Mg^{2+}/Mg} = -2,36$ V); are masă atomică mai mică (Zn = 65,37, Mg =24,30); densitate mai mică (Zn = 7,1 , Mg = 1,7 g.cm). T.e.m. a elementului cu magneziu este mai mare decît a elementului cu zinc, pentru cantităţi de electricitate egale.

Construcţia unui astfel de element este în general asemănătoare cu aceea a elementului de zinc. Magneziul este aliat cu 3% Al şi 1% Zn şi adus prin abutisare la forma de vas cilindric care constituie polul negativ.

Amestecul depolarizant conţine carbon, bioxid de mangan şi un adaos de 3% cromat de bariu. Electrolitul este format dintr-un amestec de 19-25% bromură de magneziu cu 0,02% cromat de litiu cu inhibitor de coroziune.

In circuit deschis elementul are t.e.m. de 1,9 volţi, la închiderea circuitului; tensiunea scade repede la cca 1,3 volţi şi rămîne constantă în timpul descărcării un timp mai lung decît elementul cu zinc. Aceasta se observă în fig.IX.2 comparativ cu elementul cu zinc, în aceleaşi condiţii de utilizare.

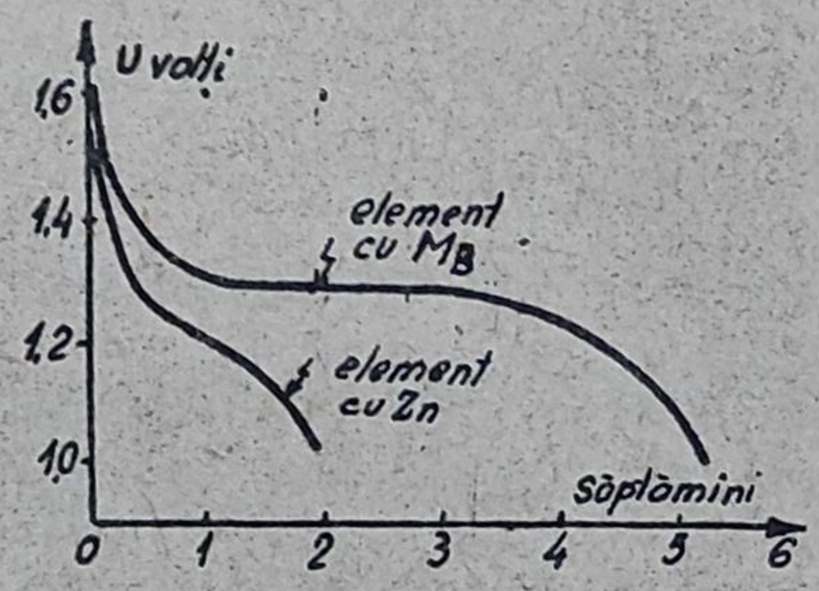


Fig.IX.2: Variaţia tensiunii la utilizarea elementului Leclanché şi a elementului uscat cu magneziu.

Reacţia totală care are loc în elementul cu magneziu este:

$$Mg + 2MnO_2 + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2MnO(OH).$$

Elementele cu magneziu au tensiunea la descărcare cu 0,3 V mai mare decît a elementelor cu zinc, tensiunea în timpul descărcării mai constantă şi durata de păstrare mai mare.

Elementul cu oxid de mercur

Aceste elemente cunoscute sub iniţialele R-M (Ruben-

Mallory) sînt construite din lanţul electrochimic:

$$(-)Zn \mid \begin{matrix} KOH \\ K_2Zn(OH)_4 \end{matrix} \mid HgO(C)(+)$$

In timpul funcţionării elementului reacţia la polul pozitiv este:

$$HgO + H_2O + 2e^- \longrightarrow Hg + 2OH^-$$

la polul negativ:

$$Zn - 2\,\mathcal{E} \longrightarrow Zn^{2+}$$

$$Zn^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_2$$

$$Zn + 2OH^- - 2\,\mathcal{E} \longrightarrow Zn(OH)_2$$

Reacţia totală din element:

$$Zn + HgO + H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2 + Hg$$

Pila are o construcţie foarte compactă îndicată în figura IX.3.

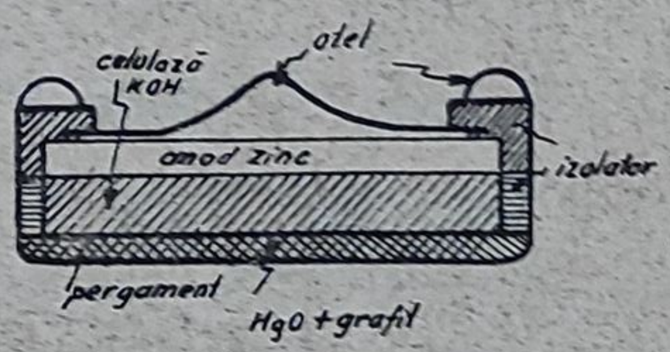


Fig.IX.3: Secţiune într-un element cu oxid de mercur.

Masa activă este compusă dintr-un amestec de 85-95% oxid de mercur şi 5-1,5% grafit. Amestecul catodic este presat sub formă de brichetă în semicorpul pilei format din oţel ambutisat. Materialul anodic este format din pulbere de zinc amalgamată cu 10% mercur şi presată într-o pastilă. Electrolitul este o soluţie de 35-40% KOH cu cca 5% oxid de zinc dizolvat care impregnează o masă de celuloză. Intreg sistemul este montat în capsula de oţel etanşă prin garnituri izolante şi închisă prin presare.

T.e.m. teoretică este de 1,345 volţi la temperatura ordinară; în timpul funcţionării se produce o cădere de tensiune de cca 0,2 volţi. Pila este considerată epuizată cînd tensiunea ei ajunge la 0,9 volţi. Acest tip de element prezintă avantajul că este compact (se construieşte sub formă de cutii cilindrice plate) cu dimensiuni reduse (cca 15 mm înălţime şi 30 mm diametru), poate debita curenţi nominali de cca 10-50 mA şi sînt utilizate în special pentru dispozitivele cu tranzistoare.

O clasificare a principalelor pile primare este dată de tabelul IX.1.

Tabelul IX.1: Materiale pentru construcţia pilelor primare

Tipul de element	Anod	Catod	Depolarizant catodic.	Electrolit	Tensiune e.m. (volţi)
Leclanché	Zn	C	MnO_2	$NH_4Cl+ZnCl_2$	1,5-1,65
Mg-C	Mg	C	MnO_2	$MgBr_2$	1,9
Element cu aer	Zn	C	Oxigenul atmosferic	KOH	1,45
R.M.(Ruben-Mollory)	Zn	C; C + Hg	HgO	KOH	1,3
PbO_2/Zn	Zn	PbO_2	PbO_2	H_2SO_4	2,2-2,5
PbO_2/Cd	Cd	PbO_2	PbO_2	H_2SO_4	1,8-2,1
Clorură de Ag/Mg	Mg	Ag	AgCl	$MgCl_2$	1,6
Clorură cuproasă/Mg	Mg	Cu	Cu_2Cl_2	$MgCl_2$	1,3
Lalande-Edison	Zn	CuO; Cu	CuO	KOH	0,65-0,7

IX.3.- Pile electrochimice secundare (Acumulatoare)

IX.3.1.- Sisteme convenţionale

IX.3.1.1.- Acumulatorul cu plumb

Acumulatoarele sînt elemente galvanice secundare caracterizate prin aceea că masa activă de la electrozi poate fi regenerată prin trecerea unui curent de sens invers decît curentul debitat de element.

Supunînd la electroliză o soluţie apoasă de acid sulfuric cu doi electrozi de plumb, G.Planté, constată că prin trecerea curentului, la catod se degajă hidrogen iar la anod se formează o pătură de culoare brun închis de bioxid de plumb (PbO_2). Dacă după un oarecare timp de electroliză se închide circuitul elementului printr-o rezistenţă, sistemul electrozi-electrolit se comportă ca un generator de energie electrică, electrodul cu bioxid de plumb fiind pol pozitiv. Dacă se inversează sensul curentului de electroliză, hidroxidul de plumb de pe electrod este redus la plumb metalic fin divizat iar pe al doilea electrod se formează o pătură de bioxid de plumb. Inversînd de cîteva ori curentul de electroliză se obţin pe electrozi pături destul de groase de bioxid de plumb şi de plumb spongios; în acelaşi timp se măreşte considerabil capacitatea elementului.

Sistemul acesta de "formare a plăcilor" a fost înlocuit în tehnologia modernă printr-o formare artificială constituind plăcile din grătare de plumb aliat cu stibiu pentru a mări rezistenţa mecanică a plăcilor şi prin introducerea în ochiurile grătarului a masei active.

Masa activă este formată din bioxid de plumb şi acid sulfuric sub formă de pastă pentru placa pozitivă şi din plumb

spongios pentru placa negativă. Electrolitul este format dintr-o soluţie apoasă de acid sulfuric cu densitatea 1,15-1,30.

Funcţionarea acumulatorului cu plumb

Asupra proceselor ce au loc la electrozii acumulatorului cu plumb există mai multe teorii dintre care însă, teoria dublei sulfatări (TDS) deşi este foarte veche, a fost verificată în timp şi cu toate obiecţiile ce i s-au adus este acceptată în mod general. Teoria descrie destul de veridic procesele ce au loc în acumulatorul cu plumb în timpul încărcării şi descărcării sale deşi prezintă unele nepotriviri între valorile t.e.m. calculate pe baza reacţiei teoretice şi valorile experimentale.

Acumulatorul cu plumb este format din sistemul electrochimic:

$$(-)\ Pb \mid H_2SO_4 \mid PbO_2\ (+) \qquad \text{(IX.1)}$$

soluţie

în care au loc următoarele reacţii:

La polul pozitiv:

$$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftharpoons}} PbSO_4 + 2H_2O \qquad \text{(IX.2)}$$

la polul negativ:

$$Pb + SO_4^{2-} - 2e^- \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftharpoons}} PbSO_4 \qquad \text{(IX.3)}$$

Reacţia totală poate fi scrisă sub forma:

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O \qquad \text{(IX.4)}$$

Din reacţie rezultă că se formează sulfat de plumb pe ambii electrozi şi că electrolitul îşi schimbă concentraţia în timpul funcţionării ceea ce se poate constata şi experimental şi constituie un mijloc de a controla starea de încărcare sau

descărcare a acumulatoarelor cu plumb.

Tensiunea electromotoare a acumulatoarelor cu plumb

Tensiunea electromotoare standard poate fi calculată conform reacţiei (IX.4):

$$\Delta G^{o} = 2\Delta G^{o}_{PbSO_4} + 2\Delta G^{o}_{H_2O} - 2\Delta G^{o}_{H_2SO_4} - \Delta G^{o}_{PbO_2} \qquad (IX.5)$$

înlocuind valorile în ecuaţia (IX.5) rezultă:

$$\Delta G^{o} = -2.193,89 - 2.56,690 + 2.1,77,34 + 52,34 = -94,11$$

Kcal/mol de unde:

$$E^{o} = \frac{39500}{0,239x2x96500} = 2,041\ V \qquad (IX.6)$$

Această valoare corespunde cu t.e.m. a acumulatorului pentru $a_{H_2SO_4}/a_{H_2O} = 1$.

Conform reacţiei (IX.4) t.e.m. a acumulatorului va fi:

$$E = E^{o} + \frac{2,303\ RT}{F} \log \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}} \qquad (IX.7)$$

în care substituind valoarea lui E^{o} se poate calcula t.e.m. la orice concentraţie a electrolitului.

Potenţialul electrozilor se poate calcula pe baza reacţiilor parţiale (IX.2) şi (IX.3) din acumulator:

$$\varepsilon_{-} = \varepsilon^{o} + \frac{RT}{2F} \ln a_{SO_4^{2-}} \qquad (IX.8)$$

$$\varepsilon_{+} = \varepsilon^{o} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^{4}_{H^+}\, a_{SO_4^{2-}}}{a^{2}_{H_2O}} \qquad (IX.9)$$

Din aceste relaţii se observă că potenţialul electrodului pozitiv depinde mai mult de concentraţia acidului decît cel al electrodului negativ şi în consecinţă influenţează mai mult t.e.m. a acumulatorului. T.e.m. calculată din poten-

ţialele electrozilor va fi: $a_H^4 + a^2_{SO_4^{2-}}$

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_H^4 + a^2_{SO_4^{2-}}}{a^2_{H_2O}} \qquad (IX.10)$$

Deoarece activitatea apei variază foarte puţin în raport cu a acidului, poate fi neglijată încît relaţia (IX.10) devine:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_H^2 + a_{SO_4^{2-}} \qquad (IX.11)$$

De unde rezultă că t.e.m. a acumulatorului de plumb variază în funcţie de concentraţia acidului.

Coeficientul de temperatură a t.e.m. se poate calcula din relaţia:

$$\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_p = \frac{4,183\ \Delta S^0}{zF} \qquad (IX.12)$$

în care $\Delta S^0 = \Sigma \alpha_i \nu_i S_i$ este suma entropiilor standard a substanţelor care participă la reacţie:

$$\Delta S^0 = 2S^0_{PbSO_4} + 2S^0_{H_2O} - S^0_{Pb} - S^0_{PbO_2} - 2S^0_{H_2SO_4} =$$

$$= 2.35,2 + 2.16,72 - 15,5 - 18,3 - 2.4,1 = 61,84 \text{ cal/grd.}$$

de unde:

$$\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_p = \frac{4,183 \times 61,84}{2 \times 96500} = 0,00131 \text{ V/grd.}$$

Valoarea experimentală obţinută pentru o soluţie de electrolit cu $a_{H_2SO_4}/a_{H_2O} = 1$, prin extrapolarea datelor experimentale este de 0,00136 V/grad.

<u>Incărcarea şi descărcarea acumulatoarelor de plumb</u>

Tensiunea necesară încărcării unui acumulator poate fi exprimată prin:

$$U_{înc.} = E + R'I + \eta \qquad (IX.13)$$

în care: E = tensiunea electromotoare, RI căderea de tensiune pe rezistenţa internă, η' polarizarea.

La descărcare

$$U_{desc.} = E - R''I - \eta'' \qquad (IX.14)$$

în care termenii au aceeaşi semnificaţie.

Rezistenţa chimică variază la încărcare şi descărcare odată cu schimbarea concentraţiei acidului. Polarizarea η, depinde de concentraţia acidului, de intensitatea curentului, de temperatură şi de construcţia electrozilor. Variaţia tensiunii la încărcare şi descărcare în diferite regimuri nu este aceeaşi. Forma generală a curbelor pentru regim normal este indicată în fig. IX.4.

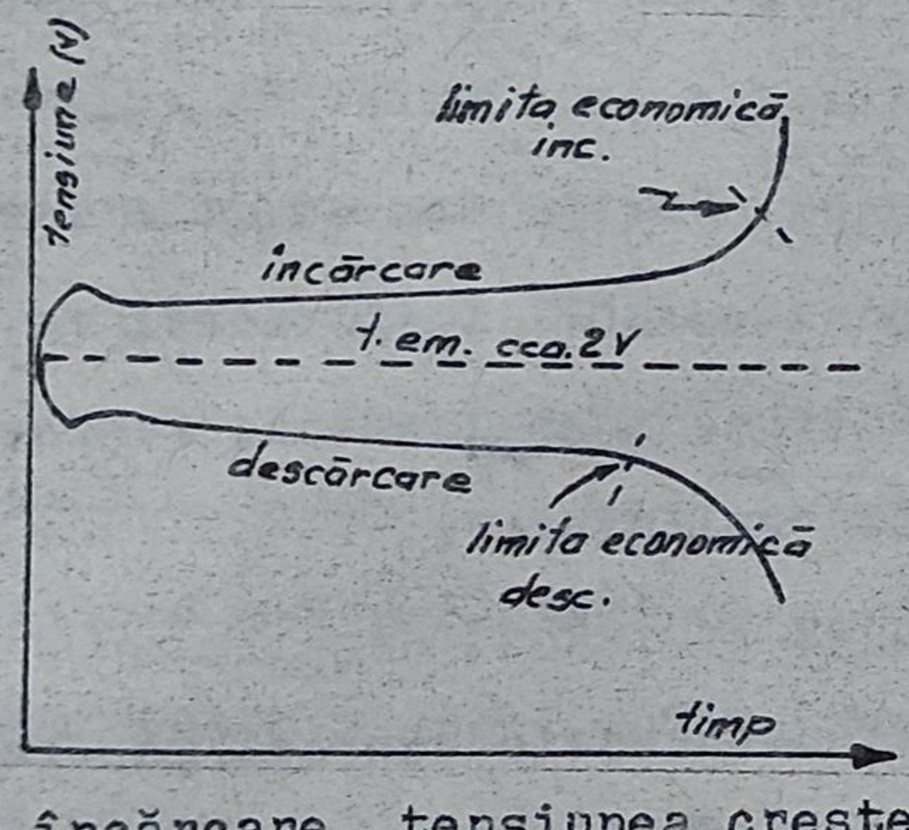


Fig.IX.4: Variaţia tensiunii la încărcarea şi descărcarea acumulatorului cu plumb în regim normal.

La încărcare, tensiunea creşte într-un timp foarte scurt de la 1,8 la 2,17 V apoi scade la 2,13 V şi creşte încet în timpul încărcării pînă la 2,2 V după care sare brusc la 2,6-2,7 V. (cifrele indicate reprezintă valori aproximative). Incărcarea este terminată la tensiunea de 2,2 V, considerată ca limita economică de încărcare după care începe electroliza apei, deci un consum inutil de energie electrică.

La deconectarea acumulatorului din circuitul de încărcare, tensiunea scade bruso la cca. 2 V iar la utilizare,

la cca 1,9 V tensiune la care se menţine aproape întreaga durată de utilizare cu o uşoară scădere în timp. Cînd tensiunea ajunge la 1,8 V, limita economică de descărcare, acumulatorul trebuie reîncărcat. Scoborîrea tensiunii de descărcare sub această valoare duce la o cădere rapidă a tensiunii spre zero şi atrage scurtarea duratei de utilizare a acumulatorului. Variaţiile mari ale tensiunii la începutul încărcării şi descărcării se datoreşte variaţiei concentraţiei acidului la suprafaţa plăcii pînă ce gradientul de concentraţie este suficient ca să asigure difuzia acidului din soluţie în porii plăcii, sau invers.

Utilizarea necorectă a acumulatorului - descărcarea sub 1,8 V şi lăsarea lui în această stare timp mai îndelungat-duce la formarea pe suprafaţa plăcilor a unui strat de sulfat de plumb cristalin, de culoare albă, foarte dur şi cu o rezistenţă electrică mare, care devine insolubil în procesul de reîncărcare şi astfel face acumulatorul inutilizabil; fenomenul este cunoscut sub denumirea de "sulfatare".

Capacitatea acumulatorului

Acumulatoarele nu pot fi descărcate complet pentru a folosi în totalitate energia reacţiilor chimice.

De asemenea, cantitatea de electricitate pe care o obţinem dintr-un acumulator, depinde în mare măsură de regimul său de exploatare. Ca unitate de măsură a capacităţii acumulatorului se foloseşte A x h (amper - oră).

Capacitatea variază în funcţie de densitatea de curent la care este descărcat acumulatorul, de temperatură. La densităţi mari de curent, curbele de încărcare au panta mai mare iar la descărcare de asemenea, în plus se scurtează mult

timpul de funcţionare a acumulatorului; mai mult decît ar rezulta din capacitatea teoretică.

Fenomenul se explică prin viteza mare a reacţiei care nu permite ca transformarea chimică să se producă în profunzimea plăcilor din cauza difuziei care devine stadiu limitativ. In fig. IX.5 sînt indicate variaţiile tensiunii acumulatorului cu plumb în funcţie de timp, pentru diferite regimuri de descărcare. Astfel la descărcare lentă (sub densitate de curent mică), capacitatea acumulatorului este mai mare decît la o descărcare rapidă sub densităţi de curent mari.

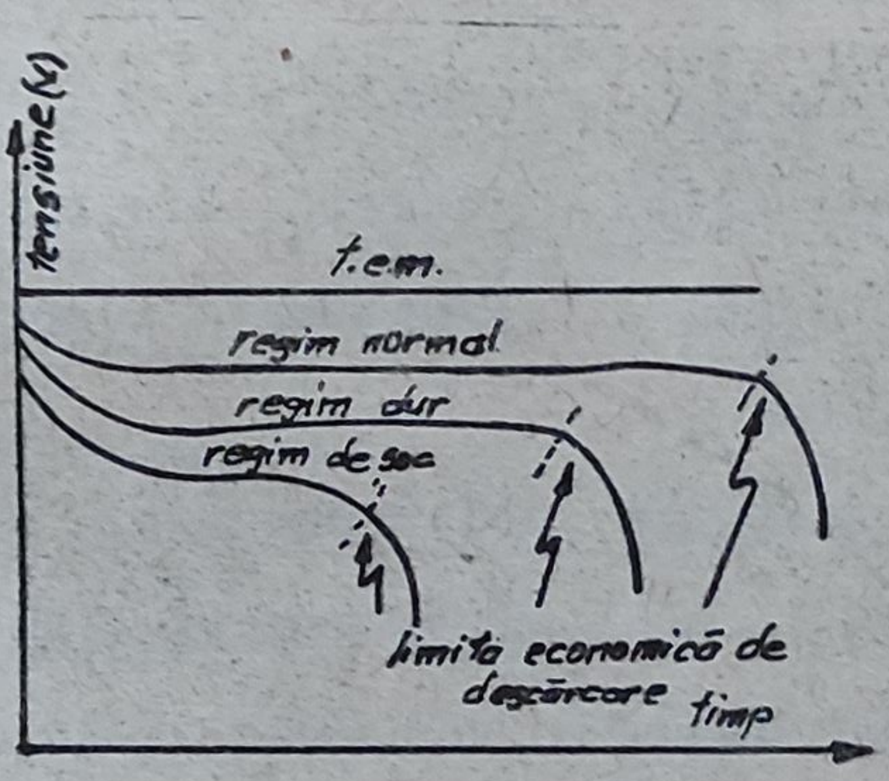


Fig. IX.5: Variaţia tensiunii acumulatorului cu Pb pentru diferite regimuri de descărcare.

Descărcarea sub densităţi de curent mari mai atrage şi efectul de dezagregare a masei active de pe plăci din cauza încălzirii şi dilatării neuniforme în masa plăcii. Acest efect apare mai puternic la plăcile pozitive care, pentru uniformizarea pe ambele feţe ale variaţiilor de volum datorit reacţiilor şi încălzirii, se aşează întotdeauna între două plăci negative. Capacitatea este influenţată şi de concentraţia acidului în mod indirect prin t.e.m. La concentraţii mari t.e.m. creşte, la concentraţii mici scade, dar o concentraţie prea mare nu este indicată din cauză că atrage o autodescărcare şi atacă plăcile negative scurtînd viaţa acumulatorului. Se utilizează o

concentraţie mijlocie a acidului de cca 30% în greutate.

IX.3.1.2.- Acumulatoare alcaline

Acumulatoarele alcaline sînt de mai multe tipuri după sistemul electrochimic: Ni-Fe, Ni-Cd, Ag-Zn în soluţia de hidroxid de potasiu.

Acumulatoarele Ni-Fe şi Ni-Cd

Acumulatoarele din primul tip sînt formate din lanţul electrochimic:

$$(-)\ Fe/\text{soluţie } KOH/Ni_2O_3\ (+) \qquad (IX.15)$$

Polul negativ este format dintr-o placă de oţel cu alveole în care este presat praf de fier divizat, amestecat cu oxid de mercur, iar polul pozitiv din săculeţe cilindrice din sită de nichel umplute cu hidroxid de nichel şi nichel metalic praf; formele constructive sînt variate.

Plăcile prevăzute cu separatoare izolatoare între ele, sînt montate într-un vas din tablă de oţel care este legat direct cu plăcile negative. Electrolitul este format din soluţie apoasă de hidroxid de potasiu 20% cu un adaos de LiOH.

Reacţiile care au loc pe electrozi duc la formarea hidroxizilor de nichel şi fier cu compoziţii variate în funcţie de gradul de încărcare sau descărcare a acumulatorului încît cu un anumit grad de exactitate ecuaţiile reacţiilor care au loc la electrozi pot fi exprimate prin ecuaţiile:

$$(-)\ Fe(OH)_2 + 2e^- \underset{\text{descărcare}}{\overset{\text{încărcare}}{\rightleftharpoons}} Fe + 2OH^- \qquad (IX.16)$$

$$(+)\ 2Ni(OH)_2 + 2OH^- - 2e^- \rightleftharpoons 2Ni(OH)_3 + \qquad (IX.17)$$

Reacţia totală va fi:

$$Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 \underset{\text{descărcare}}{\overset{\text{încărcare}}{\rightleftharpoons}} Fe + 2Ni(OH)_3 \qquad (IX.18)$$

Din reacţie rezultă că electrolitul nu participă la procesul chimic şi în consecinţă concentraţia sa trebuie să rămînă constantă. Se constată însă o variaţie a concentraţiei în timpul funcţionării astfel că reacţia (IX.18) nu poate fi considerată riguroasă. După F. Foerster reacţia ar fi:

$$Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 \underset{\text{descărcare}}{\overset{\text{încărcare}}{\rightleftharpoons}} Fe + Ni_2O_3 \cdot 1,2H_2O + 1,8H_2O \qquad (IX.19)$$

La acumulatoarele Cd-Ni, reacţia este asemănătoare cu reacţia (IX.18)

$$Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 \underset{\text{descărcare}}{\overset{\text{încărcare}}{\rightleftharpoons}} Cd + 2Ni(OH)_3 \qquad (IX.20)$$

T.e.m. a acumulatoarelor alcaline depinde puţin de concentraţia electrolitului şi este cu cca. 1,3V mai mică decît a acumulatoarelor cu plumb.

Curbele de încărcare şi descărcare sînt asemănătoare cu acelea ale acumulatoarelor cu plumb cu deosebirea valorilor care sînt în acest caz mai scăzute, fig. IX.6.

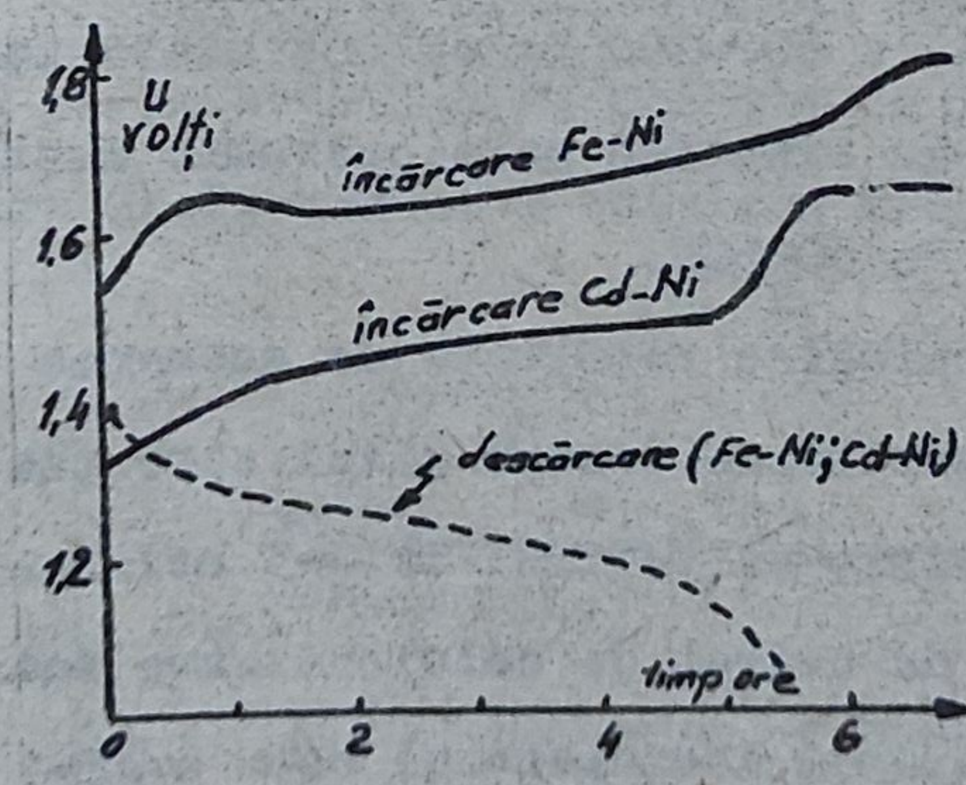


Fig. IX.6: Variaţia tensiunii la încărcarea şi descărcarea acumulatoarelor Ni-Fe şi Ni-Cd.

Acumulatoarele alcaline au tensiuni mai scăzute decît acumulatoarele cu plumb dar sînt mai rezistente atît din p.d.v. mecanic cît şi al exploatării. Construcţia plăcilor cît şi vasul

de oţel oferă o mare rezistenţă la şocuri şi trepidaţii. Acumulatorul poate fi descărcat în regim oricît de dur fără să se deterioreze de asemenea, permite descărcarea totală iar numărul de cicluri este mai mare decît la acumulatorul cu plumb.

Acumulatorul Ag-Zn

Deşi sînt cunoscute ca principiu de mult timp (1897), aceste acumulatoare au căpătat utilizare practică destul de recent datorită punerii la punct a unei tehnologii speciale care permite obţinerea unor electrozi de zinc poroşi insolubili în electrolit.

In locul electrodului solubil de zinc folosit iniţial, se foloseşte acum electrodul de zinc format dintr-o pastă, introdus într-un volum limitat de electrolit încît oxidul şi hidroxidul de zinc care se formează la descărcare nu se pot dizolva în volumul redus de hidroxid astfel că electrodul devine reversibil. Electrodul pozitiv se polarizează foarte slab din cauza suprafeţei sale mari. Electrodul pozitiv este format din pulbere de argint presată la 500-600 Lg/cm^2 şi sinterizat la 450°C astfel că se obţine un electrod metaloceramic destul de rezistent cu o porozitate de 50-60%.

Una din problemele tehnologice rezolvate de asemenea recent, o constituie masa separatoare dintre plăci care trebuie să se umfle în electrolit mărindu-şi volumul de 2-3 ori. Această masă este formată din foi de hidrat de celuloză care satisface bine toate condiţiile impuse. Acumulatorul este astfel format din lanţul electrochimic:

(-) Zn / KOH / Ag (+) (IX.21)

Reacţiile generale care au loc în acest acumulator sînt:

$$2Ag + Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Ag_2O + Zn + H_2O$$

$$Ag_2O + Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Ag_2O_2 + Zn + H_2O$$

$$2Ag + 2Zn(OH)_2 \underset{\text{descărcare}}{\overset{\text{încărcare}}{\rightleftharpoons}} Ag_2O_2 + 2Zn + 2H_2O \quad (IX.22)$$

$$2Ag + K_2ZnO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ag_2O + 2KOH + Zn$$

$$Ag_2O + K_2ZnO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ag_2O_2 + 2KOH + Zn$$

$$2Ag + 2K_2ZnO_2 + 2H_2O \underset{\text{descărcare}}{\overset{\text{încărcare}}{\rightleftharpoons}} Ag_2O_2 + 4KOH + Zn \quad (IX.23)$$

Reacţia (IX.22) are loc în cazul regimurilor de funcţionare de scurtă durată iar reacţia (IX.23) are loc în cazul funcţionării acumulatorului în regimuri de lungă durată.

Din reacţie se observă că la descărcare, oxidul de argint se reduce pînă la argint metalic iar zincul trece în zincat de potasiu. Apa se combină la descărcare şi se reformează la încărcare de aceea nivelul electrolitului din acumulator creşte la încărcare.

T.e.m. a acumulatorului Ag-Zn de 1,85 V iar tensiunea de regim este 1,5 V. Curbele de încărcare şi descărcare, figura IX.7, indică o tensiune foarte constantă în funcţie de

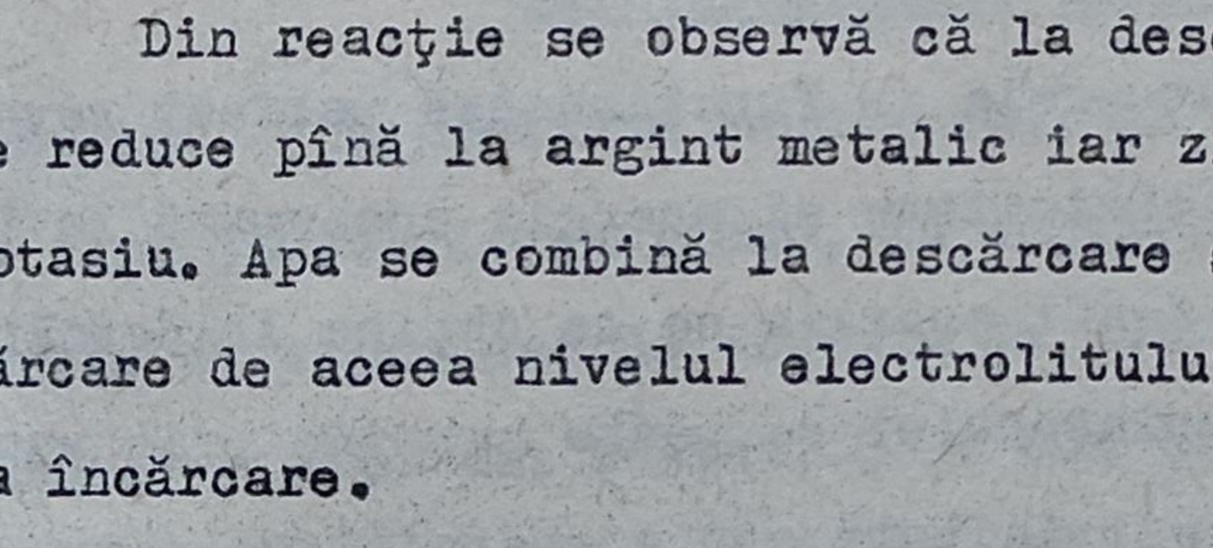


Fig. IX.7: Variaţia tensiunii la încărcarea şi descărcarea acumulatorului Ag-Zn.

timp; aceasta este una din caracteristicile principale ale acestor acumulatoare.

Regimul de descărcare nu afectează decît durata de funcţionare dar tensiunea rămîne practic constantă atît pentru un curent mic (3 A) cît şi pentru o descărcare de şoc (20 A). Performanţele deosebite ale acumulatorului Ag-Zn ca: tensiune foarte constantă în timpul funcţionării, consum scăzut de mase active pe unitatea de cantitate de electricitate, volum şi greutate redusă, funcţionarea în interval mare de temperaturi şi în regimuri foarte dure de exploatare face ca aceste acumulatoare să capete o răspîndire din ce în ce mai mare cu toate că tehnologia de fabricaţie este destul de complicată. Datorită tensiunii constante, sînt utilizate în special în dispozitivele de măsură.

IX.3.2.- Randamentul acumulatoarelor

Deoarece acumulatoarele nu funcţionează perfect reversibil, cantitatea de electricitate şi energia consumată la încărcare este mai mare decît energia ce se obţine la descărcare.

Randamentul acumulatorului se poate exprima prin raportul cantităţilor de electricitate sau a energiilor; respectiv amperi-ore şi watt-ore.

Randamentul de cantitate de electricitate se exprimă sub forma:

$$\eta_Q = 100 = \frac{\int_0 I_{desc} \cdot dt}{\int_0 I_{înc} \cdot dt} \approx 100 \frac{I^{med}_{desc} \cdot t_{desc}}{I^{med}_{înc} \cdot t_{înc}} \qquad (IX.24)$$

La încărcarea şi descărcarea acumulatorului cu plumb, se poate atinge, în condiţii de laborator un randament de curent de 98%; în practică însă randamentul de curent este mai scăzut, 85%.

Acumulatoarele alcaline au un randament de curent de 70 - 80% la Fe-Ni şi 75 - 80% la Cd-Ni, cca. 90% la Ag-Zn; acestea fiind valori medii pentru regim normal de funcţionare.

Randamentul de energie (watt-ore) se exprimă prin relaţia:

$$\eta_w = 100 \frac{\int_0^{} I_{desc} U_{desc} dt}{\int_0 I_{înc} U_{înc} dt} \approx 100 \frac{I^{med}_{desc} U^{med}_{desc} t_{desc}}{I^{med}_{înc} U^{med}_{înc} t_{înc}} \qquad (IX.25)$$

Timpul de încărcare şi descărcare este considerat timpul până la limita economică. Ţinînd seama de randamentul de curent, relaţia se mai poate scrie:

$$\eta_w = \eta_Q \frac{U^{med}_{desc}}{U^{med}_{înc}} = \eta_Q \cdot \lambda \qquad (IX.26)$$

Raportul λ reprezintă randamentul de tensiune.

La acumulatoarele cu plumb, în condiţii de laborator se poate atinge un randament de energie de cca. 90%; în exploatare acest randament este mai scăzut: 70 - 80% la acumulatorul cu plumb, 50 - 60% la acumulatorul Fe-Ni, 60 - 65% la acumulatorul Cd-Ni şi cca. 80% la acumulatorul Ag.Zn.

IX.4.- Pile de combustie

Pilele de combustie (P.C.) sînt constituite după schema combustibil-electrolit-oxidant. Deşi este vorba de o "ardere electrochimică", combustibilul din aceste pile este denumit adesea carburant (ex. carbonul, hidrogenul, metanul).

Se deosebesc numeroase tipuri de pile de combustie care ar putea fi clasificate pe diverse cristerii astfel:

a) directe şi indirecte sau primare şi secundare. In

primele carburantul şi oxidantul reacţionează direct, în al doilea tip carburantul generează produsele care se oxidează.

b) Solide, lichide, gazoase după starea de agregare a carburantului.

c) Cu electrolit, lichid (soluţie), topit, solid.

d) Cu electrozi consumabili şi cu electrozi neconsumabili.

e) Pile reversibile şi ireversibile; acelaşi criteriu ca şi la elementele galvanice.

f) Pile obişnuite şi pile redox (de oxido-reducere).

g) Pile de temperatură joasă şi pile de temperatură înaltă.

Această clasificare nu dă decît o imagine asupra diversităţii acestor sisteme, ea nu este riguroasă neavînd un criteriu unitar. Dintre aceste pile vom reţine numai cîteva tipuri reprezentative.

Principiul de funcţionare

Construcţia unei astfel de pile este indicată schematic în fig. IX.8.

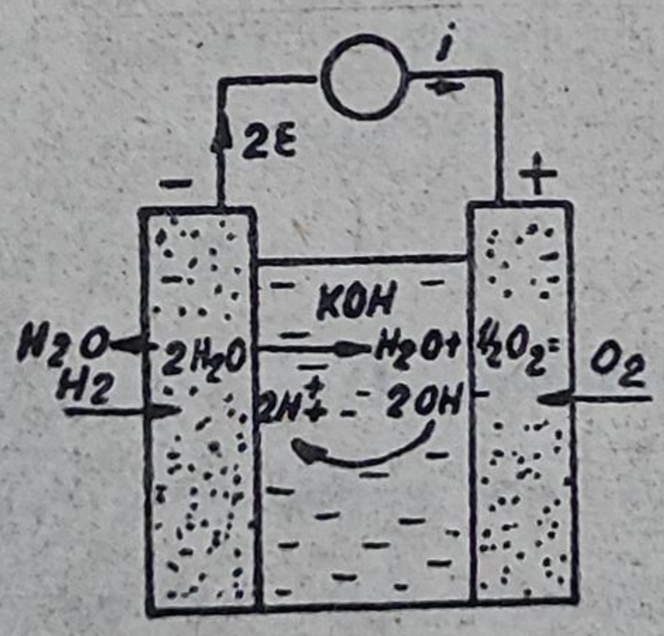


Fig. IX.8: Principiul de funcţionare a pilei de combustie $H_2 = O_2$.

Hidrogenul şi oxigenul pătrund separat prin doi electrozi poroşi (confecţionaţi din materiale catalitic active) care se găsesc într-un electrolit (ex. KOH). La electrodul cu

hidrogen (pol negativ), moleculele de hidrogen se descompun în atomi şi apoi se ionizează producînd ionii de H^+. Trecerea ionilor de hidrogen în electrolit încarcă electrodul negativ. Prin conductorul circuitului exterior, electronii ajung la electrodul pozitiv şi cu oxigenul dau naştere ionilor negativi OH^-; aceştia străbat electrolitul spre anod unde are loc combinarea lor cu hidrogenul, cu formare de apă.

Alimentînd continuu cu hidrogen şi oxigen sistemul, reacţia care are loc printr-un mecanism ionic, furnizează curentul electric utilizat în circuitul exterior. Electrozii sînt constituiţi din plăci de nichel poroase obţinute prin presarea şi recoacerea pulberii de nichel la anumită dispersie obţinîndu-se electrozi cu două straturi cu porozităţi diferite şi cu grosimi diferite. Pe partea cu porozitate mai mare se trimite gazul la o oarecare presiune care nu permite intrarea lichidului în porii mari dar nici nu-l scoate din porii fini (pătura subţire în contact cu soluţia). Astfel se realizează în interiorul electrodului limita celor trei faze în contact - gaz-solid-lichid, în apropierea căreia are loc reacţia electrochimică.

Plăcile poroase sînt preparate după o tehnologie specială de oxidare la cca. 800°C a plăcilor impregnate cu LiOH astfel că ionii de Li^+ intră în reţeaua cristalină a oxidului de nichel formînd un strat cu proprietăţi de semiconductor. O astfel de pilă numită de tip Bacon are schema indicată în fig. IX.9.Reacţiile care au loc în pilă:

la polul negativ: $2H_2 + 4OH^- - 4e^- \longrightarrow 4H_2O$,

la polul pozitiv: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$

La electrodul negativ se trimite o cantitate de gaz în exces care trecînd pe lîngă electrod antrenează vaporii de apă pro-

veniţi din reacţie.

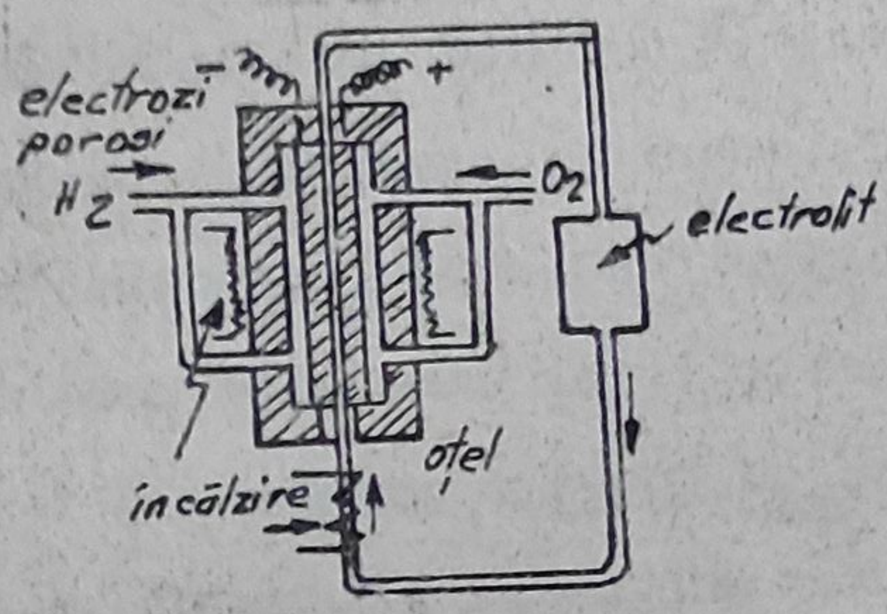


Fig. IX.9: Schema pilei de combustie H_2-O_2 de tip Bacon.

O pilă de tip Bacon, funcţionînd la temperatura de 200°C şi presiunea de 28 atmosfere, poate furniza densităţi de curent de 400-450 mA/cm^2 la o tensiune de cca. 0,7 V.

Ţinînd seama de t.e.m. teoretică este de 1,13 V, eficienţa pilei este de $\eta = 62\%$, iar randamentul total este de cca. 55%.

Pile alcaline cu hidrogen şi oxigen la presiuni mici

Din această categorie fac parte pilele de tip Justi, cu o serie de variante. Spre deosebire de pilele de tip Bacon, aceste pile funcţionează la temperatura ordinară şi la presiuni de ordinul presiunii atmosferice. Prin perfecţionarea electrozilor poroşi şi în special a electrodului cu oxigen care se polarizează cel mai mult, s-a ajuns ca la presiuni scăzute arderea carburantului să se facă cu un randament destul de bun.

Pilele de tip Justi sînt puţin sensibile la impurităţile din gaze şi funcţionarea lor la temperaturi şi presiuni joase micşorează pierderile de căldură şi prelungesc durata de funcţionare. O pilă similară este pila Kordesch al cărui model a fost expus la expoziţia mondială din 1959. Aceasta

este construită după schema din fig. IX.10. Electrozii au forma cilindrică şi sînt dispuşi coaxial. Ei sînt confecţionaţi din cărbune cu adaosuri de substanţe catalitice.Pilele cu electrozi de cărbune prezintă avantaje faţă de pilele de tip Bacon deoarece funcţionează la temperaturi de 50 - 60°C şi presiuni de cîteva atmosfere. Electrolitul utilizat este o soluţie de 30% KOH. Hidrogenul se insuflă prin cilindrul interior iar prin pereţii celui exterior difuzează oxigenul din aer; între cei doi cilindri se găseşte soluţia de electrolit.

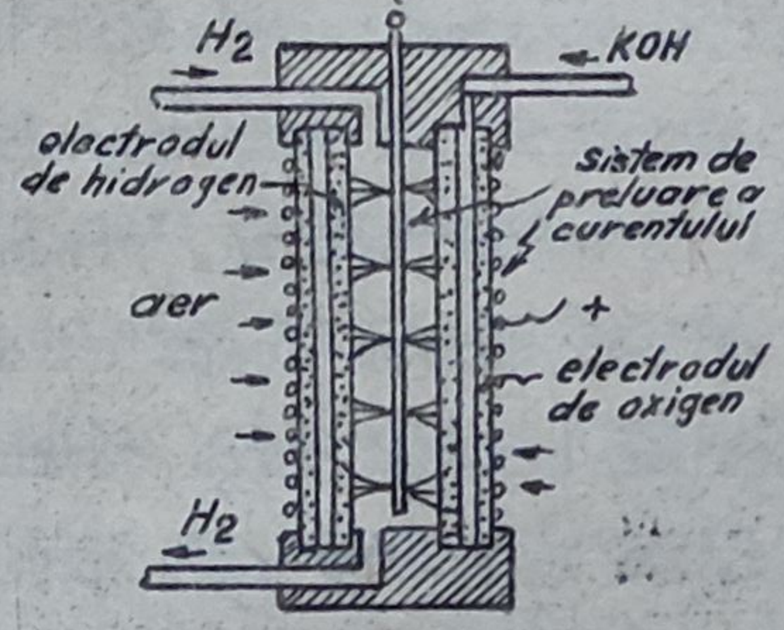


Fig. IX.10:
Schema pilei de combustie de tip Kordesch.

E.Justi, a construit electrozi de hidrogen pe baza unui schelet de nichel cu înaltă activitate catalitică, obţinut prin concasarea unui aliaj de nichel şi aluminiu şi prin dizolvarea aluminiului într-o soluţie alcalină. Nichelul astfel obţinut într-o stare de dispersie foarte mare devine pirofor şi prezintă o mare activitate catalitică. Aceşti electrozi pot fi încărcaţi la densităţi de curent foarte mari 700 - 750 mA/cm^2 cu o polarizare de 0,04 V. (la 70 - 80°C).

In fig. IX.11 sînt indicate caracteristicile tensiune-curent pentru pilele de tip Bacon, Justi şi Kordesch.
(Curba 1) - pila Bacon t = 200°C, p = 42 bar; 2) aceeaşi pilă

la 240°C, p = 56 bar; 3) - pila Justi t = 80°C, p = 2,5 bar; 4) - pila Kordesch, aceeaşi parametri ca şi pila Justi.

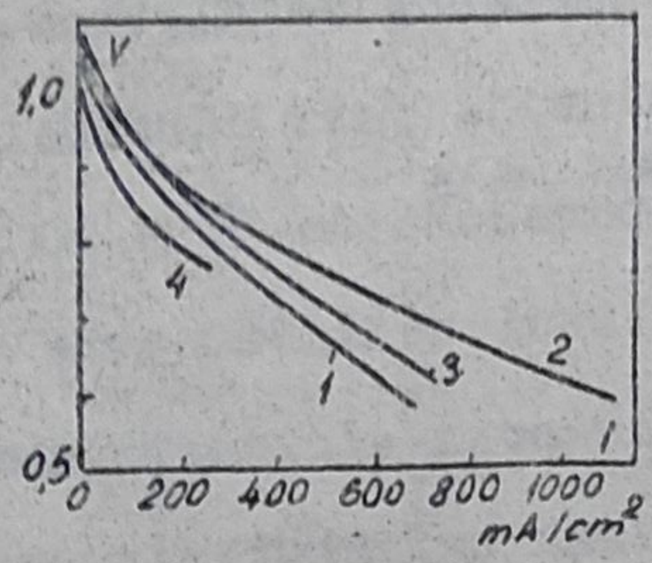


Fig. IX.11: Caracteristici tensiune-curent pentru diferite pile de combustie.

Pile de combustie cu temperatură înaltă

Oxidarea electrochimică a hidrocarburilor, CO etc., pe electrozi inerţi, în soluţii apoase se desfăşoară cu viteză foarte mică la temperatura ordinară. La temperaturi de 300-1000°C, folosind electroliţi în stare topită, procesul decurge cu viteze mărite astfel că se pot folosi drept carburanţi oxidul de carbon sau hidraţii de carbon, fără "otrăvirea" electrozilor. Ca electroliţi, se folosesc carbonaţii metalelor alcaline în stare topită deoarece ei prezintă o bună conductivitate ionică şi nu reacţionează nici cu oxigenul nici cu hidrogenul.

Deoarece într-o astfel de pilă la polul pozitiv are loc reducerea oxigenului

$$1/2\ O_2 + 2e^- \longrightarrow O^{2-}$$

iar la polul negativ are loc oxidarea electrochimică a combustibilului

$$CO + O^{2-} - 2e^- \longrightarrow CO_2$$

trecerea curentului prin electrolit, trebuie să se realizeze numai pe seama ionilor de oxigen care se formează la polul (+) şi reacţionează la polul (-).

Electrolitul trebuie să aibă conductivitate anionică pură (conductivitate prin oxigen) fără conductivitate cationică şi electronică.

Acest tip de conductivitate îl prezintă oxizii elementelor din grupa III-a şi a IV-a (ex.amestec de 85% ZrO_2 şi 15% oxizi de itriu, ceriu sau lantan). Din cauza rezistenţei electrice foarte mari a acestui electrolit performanţele pilei sînt foarte scăzute.

Dacă se face un amestec de carbonat topit şi oxizi, calităţile electrolitului se ameliorează foarte mult. Electrolitul se compune dintr-o placă ceramică poroasă, obţinută prin sinterizarea oxidului de magneziu la temperatura de 1200°C. Porii plăcii care constituie cca. 50% din volumul ei se impregnează cu carbonat în stare topită. Se obţine astfel un electrolit semisolid cu o conductivitate de 2-4 ori mai mică decît conductivitatea carbonatului topit în stare pură. Tensiunea superficială menţine electrolitul topit în porii plăcii şi împiedică scurgerea lui sau interacţiunea cu diferitele elemente ale pilei.

Temsiunea electromotoare de 1,1 V, iar la o densitate de curent de 10 mA/cm^2 ajunge 0,4-0,5 V. S-a încercat utilizarea diverşilor combustibili care să conducă la formarea oxidului de carbon (ex. metan) dar cu rezultaté nesatifăcătoare.

Utilizarea directă a cărbunelui solid drept combustibil este imposibilă, de aceea Gorin a propus un proces în două trepte:

a) $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$

b) $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$

Combustibilul utilizat în pilă este oxidul de carbon

iar pila funcţionează conform reacţiei (b); bioxidul de carbon rezultat este trecut peste praf de cărbune la temperatură ridicată obţinîndu-se din nou oxidul de carbon conform reacţiei (a), acesta fiind utilizat din nou în pila de combustie. Dacă pila de combustie şi generatorul de combustibil (CO) se montează într-un singur agregat, (schema din fig. IX.12), energia termică necesară acestei reacţii va fi produsă datorită căldurii care se degajă la funcţionarea pilei de combustie.

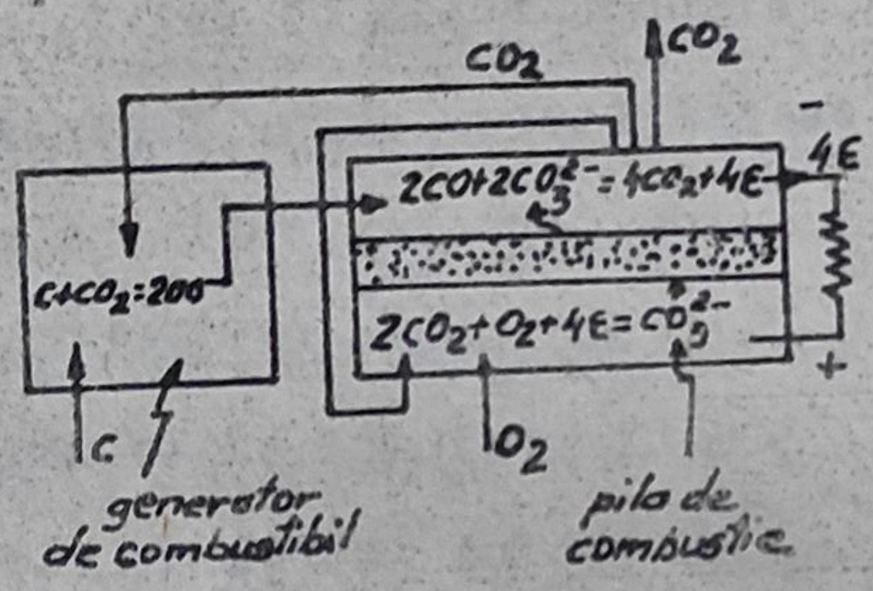


Fig. IX.12: Schema pilei de combustie la temperatură joasă.

Eficienţa generală a instalaţiei este determinată de către reacţia totală din pilă:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

Deoarece pila trebuie să funcţioneze la temperaturi de peste 800°C durata de funcţionare este mai redusă.

Ionii O^{2-}, formaţi la polul (+) prin reducerea oxigenului sînt instabili la carbonatul topit; prin adăugarea unei anumite cantităţi de CO_2 se formează direct ionii CO_3^{2-} (fig. IX.12)

$$1/2\ O_2 + CO_2 + 2e^- \longrightarrow CO_3^{2-}$$

Aceştia participă la reacţia electrochimică de oxidare a combustibilului la polul (-):

$$CO + CO_3^{2-} - 2e^- \longrightarrow 2CO_2$$

Procesul de oxidare a oxidului de carbon este însoţit de

transferul unei molecule suplimentare de CO_2 dinspre electrodul (+) spre electrodul (-). Potenţialul de echilibru al electrodului (-) depinde de presiunile parţiale ale CO şi CO_2.

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln a_{CO_3^{2-}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{CO}}{p^2_{CO_2}}$$

Cu cît va fi mai mare presiunea parţială a CO adică cu cît este mai mare raportul $p_{CO}/p^2_{CO_2}$, cu atît va fi mai negativ potenţialul electrodului, deci cu atît va fi mai mare t.e.m. a pilei de combustie.

Incepînd de la o anumită putere critică minimă, degajarea de căldură devine suficientă pentru a compensa pierderile termice. Folosind o izolaţie termică corespunzătoare temperatura de lucru poate fi menţinută datorită degajării proprii de căldură chiar de la puteri de ordinul 1,5–2 kw ale pilei de combustie. La puteri foarte mari, degajarea de căldură depăşeşte cu mult pierderile termice încît poate să fie necesară o răcire artificială a sistemului.

Utilizarea pilelor de combustie

Există în prezent numeroase tipuri de pile de combustie construite în diferite variante cu performanţe, avantajoase şi dezavantaje specifice fiecărui tip. O pilă hidroge-oxigen cu o putere de 2 kw, sub presiunea de cca. 4 bari a fost deja utilizată pentru alimentarea capsulelor spaţiale, dar în acest domeniu cercetarea ştiinţifică este în plină desfăşurare. Aceasta este stimulată de caracteristicile pilelor de combustie în comparaţie cu alte surse de energie şi anume: absenţa unor elemente în mişcare (asigură o durată mare de funcţionare), absenţa zgomotului, lovituri, vibraţii în timpul funcţ-

ţionării şi absenţa gazelor de evacuare, fum, funingine,etc.

Toate aceste proprietăţi determină şi domeniile posibile de utilizare, în transporturi (în special urbane) în alimentarea punctelor îndepărtate de liniile de energie electrică sau a unor vehicule cu mare autonomie de deplasare.

Acestea sînt obiectivele actuale de utilizare dar se întrevede posibilitatea de a se obţine un efect economic; reducerea preţului de cost al energiei electrice ca urmare a unui factor înalt de utilizare a combustibilului.

B I B L I O G R A F I E

- L.,Antropov. Theoretical Electrochemistry, Mir Publishers, Moscow, 1972.

- R.G.,Bates. Electrometric pH Determinations, New-York,1954.

- J.,Besson şi J.,Guitton. Manipulations d'Électrochimie, Masson et Cie, Edit., Paris, 1972.

- J.O'M.,Bockris şi A.K.N.,Reddy. Modern Electrochemistry, Plenum Press, New-York, 1970.

- A.,Căluşaru. Depunerea electrolitică a metalelor în stare dispersă, Editura Academiei, Bucureşti, 1962.

- J.P.,Delahay. New Instrumental method in Electrochemistry, Interscience Publ., New-York, 1954.

- J.P.,Delahay. Double Layer and Electrode Kinetics, Interscience Publ., New-York, 1965.

- D., Dobos. Electrochemical Data, Akadémiai Kiadó,Budapest, 1975.

- T., Erdey-Grüz. Kinetics of Electrode Processes, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972.

- U.R.,Evans. An introduction to Metallic Corrosion, E.A., London, 1965.

- G.W.,Ewing. Instrumental methods of Chemical analysis, McGraw-Hill Book Comp.,Inc, New-York, 1960.

- H., Eyring, D.,Henderson şi W.,Jost (ed.).Physical Chemistry vol.IX A, Electrochemistry, Academic Press, New-York, London, 1970.

- W.,Forker. Elektrochemische Kinetik, Academie Verlag,Berlin, 1966.

- C.A.,Hampel. The Encyclopedia of Electrochemistry,Reinhold

Publiching Corporation, New-York, 1964.

- G.,Kortüm. Treatise on Electrochemistry, Elsevier Publising Company, New-York, 1965.

- D.A.,MacInnes. The principles of Electrochemistry, Dover Publications, Inc., New-York, 1961.

- G.,Millazo. Electrochemistry Teoretical principle an practical aplications, E.P.C., New-York, 1963.

- C.B.,Monk. Electrolytic dissociation, Academic Press,London New-York, 1961.

- L.,Oniciu şi E.,Grünwald. Galvanotehnica, Ed.Stiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1980.

- L.,Oniciu şi E.,Constantinescu. Electrochimie şi coroziune, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1982.

- E.C.,Potter. Electrochemistry Principle and aplications,C.P.H., London, 1956.

- Publications de l'Institut Francais du Petrol (Ouvrage collectif). Les piles à combustible, Editions Technip, Peris, 1965.

- L.,Rădoi, M.,Nemeş şi C.,Radoveanu. Electrochimie, Editura Facla, Timişoara, 1974.

- R.A.,Robinson, R.H.,Stokes. Electrolyte Solutions, B.,London, 1965.

- D.I.,Sawyer, J.L.,Roberts, Jr.Experimental Electrochemistry for chemists, Interscience Publ., New-York, 1974.

- V.,Scorcelletti. Teoreticescaia electrohimia, G.H.I., Leningrad, 1963.

- R.,Vasiliu. Curs de Electrochimie, litografiat,Iaşi, 1969.

- K.J.,Vetter, Electrochemical Kinetics, Academic Press, New-York, 1967.